

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 543.62

ГРНТИ 31.15.35, 31.19.03, 31.17.29

Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:

Исполнитель:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

Заместитель проректора по науке

_____/Иванов А.О./

М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта

№ П278 от 23 июля 2009 г. и Дополнению от 29 октября 2009 г. № 1/П278,
Дополнению от 19 февраля 2010 г. № 2/П278, Дополнению от 27 июля 2010 г. № 3,
Дополнению от 10 марта 2011 г. № 4

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.

Проект: Новые органические реагенты, хелатные и гибридные сорбенты на основе N-замещённых-3-аминопропионовых кислот в процессах определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод

Руководитель проекта:

_____/Неудачина Людмила Константиновна

(подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П278 от 23 июля 2009 на выполнение поисковых
научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат химических наук, доцент	_____ Неудачина Л. К.
	подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Лакиза Н. В.
	подпись, дата

кандидат химических наук, без ученого звания	_____ Пестов А. В.
	подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания	_____ Голуб А. Я.
	подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания	_____ Засухин А. С.
	подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания	_____ Лебедева Е. Л.
	подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания	_____ Пермяков А. Е.
	подпись, дата

без ученой степени, без ученого звания	_____ Петрова (Москалева) Ю. С.
	подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Баранова Н. В.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Королькова Г. Н.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Кандакова Н. В.
подпись, дата

Реферат

Отчет 158 с., 1 ч., 34 рис., 29 табл., 126 источн., 0 прил.

органические реагенты , хелатные сорбенты , комплексообразование , тяжелые металлы , определение , разделение , концентрирование

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3 этапу Государственного контракта № П278 "Новые органические реагенты, хелатные и гибридные сорбенты на основе N-замещённых-3-аминопропионовых кислот в процессах определения, разделения и концентрирования ионов переходных металлов при анализе и очистке природных и сточных вод" (шифр "НК-108П") от 23 июля 2009 по направлению "Неорганическая и координационная химия. Аналитическая химия неорганических соединений" в рамках мероприятия 1.2.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук.", мероприятия 1.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук и кандидатов наук" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Целью 3 этапа проекта является исследование селективных свойств органо-неорганических сорбционных материалов, испытание сорбентов в процессах разделения, концентрирования и выделения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов, а также сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников с последующей оценкой эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической методики определения ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенной и электротермической атомизацией; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия; термогравиметрия, потенциометрия, определение параметров пористой структуры методом низкотемпературной сорбции азота.

1. Научная библиотека УрГУ. Электронные научные библиотеки. Поисковые ресурсы

Интернета. Компьютеры, оснащенные выходом в Интернет (сеть УрГУ), с лицензионным программным обеспечением. 2. ЯМР-спектрометр «Avance DRX-400»; Анализаторы элементного состава органических соединений «Carbo Erba EA 1108» и автоматический анализатор PE 2400, серия II; исследовательский комплекс на базе ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700, Анализатор площади поверхности и пористости Tristar 3020, Анализатор удельной поверхности Сорби-4, атомно-абсорбционный спектрометр Solaar M6, атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6500, газоаналитическая система на основе квадрупольного масс-спектрометра Netzsch STA 409 Luxx/QMS 403 C Aëolos, система микроволнового разложения MARS5.

В соответствии с планом работ по 3 этапу (этап 2011 года) изучена селективность сорбентов на полимерной матрице с функциональными группами иминодипропионовой кислоты N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирола (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент 3) по отношению к ионам переходных металлов: меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II). Установлено, что максимум сорбции ионов переходных металлов на всех сорбентах наблюдается в интервале pH 5.5 – 8.0. Определена статическая обменная емкость по ионам переходных металлов (COE Me_{2+}) в интервале pH 5.5 - 8.0. Рассчитаны коэффициенты распределения и селективности. Показана возможность группового извлечения ионов переходных металлов сорбентами 1 и 3 (pH 5.0 - 8.0) и селективного извлечения ионов меди(II) сорбентом 1 (pH 3.0 - 4.5) и сорбентом 2 (pH 5.5 - 7.0). Изучена кинетика сорбции и возможность интенсификации этого процесса микроволновым излучением. Показана принципиальная возможность как группового концентрирования ионов переходных металлов из разбавленных растворов (сорбент 3), так и селективного выделения отдельных их представителей на сорбентах 1 и 2.

Продолжено изучение сорбционных свойств полисилоксанов, модифицированных amino- и тиомочевинными группами (немодифицированного полисилоксана (НМПС) (сорбент 4), аминопропилполисилоксана (АППС) (сорбент 5); аминопропилполисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами (ПСХМТ) (сорбент 6)). Установлено, что введение аминогрупп в структуру полисилоксана приводит к получению эффективного сорбента для извлечения Pb(II) и позволяет отделить Cu(II) и Zn(II) от Co(II) и Ni(II). Тиокарбомоилированный полисилоксан селективно сорбирует Bi(III) (0.1–2 М HCl), Pt(IV) (pH=2) и Pb(II) (pH>3), а также двухвалентные Co, Ni, Cu и Zn из щелочных растворов.

Изучены комплексообразующие свойства полисилоксана, содержащего 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы (ПЭАППС) (сорбент 7) по отношению к

ионам тяжелых металлов. По устойчивости комплексов, образуемых с ФАГ сорбента при $pH \approx 6$, ионы металлов можно расположить в следующей последовательности (в скобках указаны значения $\lg K_{уст}$ соответствующего комплекса):

$Cu(II) (4.03) > Zn(II) (2.56) > Co(II) (1.89) > Ni(II) (1.19)$ (расчет по константе равновесия с использованием данных потенциометрического метода);

$Cu(II) (2.27) > Zn(II) (2.06) \approx Ni(II) (2.06) > Co(II) (1.89) > Cd(II) (1.53)$ (расчет по экспериментальным точкам изотерм сорбции с использованием программы CLINP 2.1).

Изучена кинетика сорбции ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) сорбентом 7 при индивидуальном и совместном присутствии ионов в растворе. На основании обработки интегральных кинетических кривых сорбции уравнениями диффузионной кинетики установлено, что процесс сорбции идет в смешаннодиффузионном режиме. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента.

Варьирование времени контакта фаз в статических условиях позволяет выделить условия преимущественного извлечения меди (II) и цинка (II) (время перемешивания 4 часа, аммиачно-ацетатный буферный раствор, $pH = 6.5$), либо группового концентрирования изученных ионов тяжелых металлов. Показана возможность селективного концентрирования ионов меди(II) из образцов водопроводной воды. Рассчитаны метрологические характеристики сорбционно-спектроскопической методики определения меди в водопроводной воде.

Опубликовано 4 статьи в журналах ВАК.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	9
ВВЕДЕНИЕ.....	11
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	14
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах	14
2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований	19
2.1 Исследование селективных свойств органо-неорганических сорбционных материалов	19
2.1.1 Общая характеристика используемых сорбентов	19
2.1.1.1 Сорбенты на органической полимерной матрице	19
2.1.1.2 Сорбенты на основе полисилоксанов, модифицированных амино и тиомочевинными группами	24
2.1.1.3. Пиридилалкилированные аминопропилполисилоксаны	25
2.1.2 Селективные свойства сорбентов на полимерной матрице	26
2.1.3 Селективные свойства сорбентов на основе полисилоксанов, модифицированных амино- и тиомочевинными группами	32
2.1.4 Селективные свойства пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана	51
2.1.4.1 Кислотность среды как определяющий фактор селективности сорбента	51
2.1.4.2 Влияние природы буферного раствора на селективные свойства пиридилалкилированных аминопропилполисилоксанов	53
2.1.4.3 Прочность комплексов ионов металлов с функциональными группами пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана и его селективность	58
2.2 Сопоставление и обобщение результатов анализа научно- информационных источников и экспериментальных исследований. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно- техническим уровнем	63
2.3 Испытание сорбентов в процессах разделения, концентрирования и выделения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов .	65
2.3.1 Использование сорбентов на полимерной матрице для извлечения и разделения ионов переходных металлов	65

2.3.2 Применение пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана для разделения и выделения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов	68
2.3.2.1 Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС при индивидуальном присутствии в растворе	68
2.3.2.2 Кинетика сорбции ионов переходных металлов ПЭАППС при совместном присутствии в растворе	74
2.3.2.3 Изучение регенерационных свойств ПЭАППС	75
2.3.2.4 Апробация ПЭАППС в анализе водопроводной воды	76
2.4 Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды	77
2.4.1 Сорбционно-спектроскопическое определение меди(II) с использованием концентрирования на сорбентах 1 и 3	77
2.4.2 Методика сорбционно-спектроскопического определения меди(II) в водопроводной воде с использованием сорбента 7	78
3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований	79
3.1 Методы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования новых явлений, механизмов или закономерностей	79
3.2 Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики	91
4 Публикации результатов НИР	92
4.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию	92
4.2 Копии статей, опубликованных в журналах ВАК.....	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	148

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие обозначения и сокращения:

сорбент 1	карбоксиэтилированный аминополистирол;
сорбент 2	карбоксиэтилированный метиламинополистирол;
Сорбент 3	Карбоксиэтилированный полиаллиламин
Сорбент 4	Немодифицированный полисилоксан(НМПС)
Сорбент 5	аминопропилполисилоксан(АППС)
Сорбент 6	Полисилоксан, модифицированный тиомочевинными группами(ПСХМТ)
Сорбент 7	Пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан (ПЭАППС)
сорбент 8	Пиридилметиловый аминопропилполисилоксан (ПМАППС);
ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия;
АЭС-ИСП	атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой;
ГСО	государственный стандартный образец;
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия;
ПДК	предельно допустимая концентрация;
РСА	рентгеноструктурный анализ;
ТГА	термогравиметрический анализ;
ЭДТА	динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;
СОЕ _{Н+} , ммоль/г	статическая обменная емкость по ионам водорода;
$a_{равн}$, ммоль/г	количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия;
СОЕ _{Me2+} , ммоль/г	Статическая обменная емкость по ионам металлов
$C_{нач}$, , моль/дм ³	начальная концентрация иона металла в растворе;
$C_{равн}$, ммоль/дм ³	равновесная концентрация ионов металла в растворе;
D	коэффициент распределения;
$E_{св}$, эВ	энергии связи;
k_1 , ч ⁻¹	константа скорости псевдопервого порядка соответственно;
k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·ч ⁻¹	константа скорости псевдовторого порядка;
k'_2 , ч ⁻¹	константа скорости модифицированного второго порядка;
m , г	масса сорбента;
Δm , %	абсолютное изменение массы сорбента;

$1/n$	фактор гетерогенности;
t , ч	время;
V , см ³	объем;
q_m , (ммоль/дм ³) ^{q}	константы изотермы Тота;
α , ммоль·ч ⁻¹ ·г ⁻¹	константа скорости уравнения Еловича;
β , г·ммоль ⁻¹	константа скорости уравнения Еловича;
θ	степень насыщения сорбента

Введение

Содержание таких элементов как медь, никель, кобальт и цинк нормируется во многих объектах. Предельно - допустимые концентрации этих элементов для вод различного назначения по меди колеблются от 1 до 0.001 мг/дм^3 , по кобальту и никелю от 0.1 до 0.01 мг/дм^3 , по цинку от 5 до 0.01 мг/дм^3 [1,2]. В ряде пищевых продуктов, особенно предназначенных для детского питания, отдельно нормируется содержание меди, которая в малых концентрациях участвует в процессах кроветворения, а при содержании выше порогового значения может оказывать токсическое действие. Для определения низких содержаний ионов переходных металлов применяют методы атомно - абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно - эмиссионной спектроскопии с индуктивно - связанной плазмой (АЭС-ИСП). Однако определение содержаний на уровне ПДК и ниже в пробах сложного химического состава с высоким содержанием солей даже такими методами может быть затруднено. Для уменьшения влияния матрицы, повышения предела обнаружения и улучшения метрологических характеристик методов применяют предварительное разделение и концентрирование, в частности широко используются сорбенты с иминодиацетатными группами типа Chelex 100, Dowex A-1, Amberlite IRC-748 [3,4,5,6,7,8,9,10,11]. Эти сорбенты практически всегда применяют для группового концентрирования ионов переходных металлов, поскольку их сродство к ионам меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) практически одинаково. По этой причине работы по синтезу сорбентов, селективных по отношению к ионам переходных металлов, активно проводятся и в настоящее время [4,6,12,13,14,15]. Ранее нами были синтезированы органические реагенты класса N-арил-3-аминопропионовых кислот, которые обладают очень высокой избирательностью к ионам меди(II). Изучение светопоглощения и люминесцентных свойств этих реагентов позволило разработать методики определения средних содержаний меди в продуктах металлургического производства [16,17], сложнооксидных материалах [18], в объектах окружающей среды [19], в пищевых продуктах [20].

Выигрыш в селективности реагентов этого класса обусловлен тем, что в них вместо ацетатных фрагментов присутствуют пропионатные и замена пятичленных циклов, присутствующих во всех комплексах, содержащих иминодиацетатные группы, на шестичленные, конечно приводит к уменьшению устойчивости комплексов. Однако при этом реализуется принцип достижения высокой селективности – минимальное удовлетворение геометрических и донорно-акцепторных требований центрального иона при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных ионов металлов. По сути этот принцип является одним из вариантов известного в химии способа

дифференцирования свойства ряда химических соединений путем их ослабления [21]. В случае бидентатных лигандов эффекты избирательности наблюдаются редко. Для повышения селективности рекомендуется синтез асимметричных органических реагентов для искажения координационных полиэдров и создание органических реагентов, образующих с центральным ионом предпочтительно комплексы 1:1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот [22,23] показал, что координационные полиэдры меди(II) искажены. N-арил-3-аминопропионовые кислоты, не имеющие заместителей в бензольном ядре, проявляют себя как тридентатные, остальные координационные возможности иона меди(II) реализуются за счет взаимодействия с монодентатными лигандами, в качестве которых могут выступать молекулы воды или растворителя, из которого кристаллизовались комплексы. Преимущественно образуются комплексы состава 1:1. Избирательность реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот к ионам меди оказалась настолько высока, что при фотометрической регистрации сигнала определению меди не мешают 1000-кратные избытки ионов никеля [16], а при флуориметрическом – 500 кратные [19]. Логическим продолжением этих работ явился проведенный нами синтез сорбентов, в которых на различных матрицах были закреплены функциональные группы иминодипропионовой кислоты [15]. Причем в качестве основного ожидаемого свойства сорбентов нами подразумевалась селективность выделения индивидуальных ионов переходных металлов, в частности, ионов меди(II).

В качестве матриц, модифицируемых иминодипропионатными группами можно использовать как достаточно традиционные полимерные матрицы, в частности сополимеры стирола и дивинилбензола, так и обратиться к созданию гибридных органо-неорганических материалов на основе соединений кремния. При использовании полимерных матриц можно ожидать взаимного влияния матрицы и привитых функциональных групп на свойства целевого материала. В наибольшей степени такое влияние можно проследить, если изменять способ присоединения функциональных групп к полимерной матрице, а также использовать ароматические и алифатические матрицы. Поэтому в данной работе были изучены сорбционные свойства трех сорбентов на полимерной матрице: N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирола (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент 3) по отношению к ионам переходных металлов: меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II).

Полисилоксаны являются уникальными современными неорганическими материалами, широко применяемыми в промышленности в качестве смазок, покрытий,

адгезивов. Модифицированные полисилоксаны также используются в катализе и газовой хроматографии [24, 25], применяются в качестве активного вещества в потенциометрических сенсорах [26]. Изучение свойств органо-неорганических материалов на основе соединений кремния для использования их в качестве хелатообразующих сорбентов началось сравнительно недавно [27]. Химически модифицированные кремнеземы хорошо зарекомендовали себя в концентрировании ионов переходных и благородных металлов благодаря жесткому недеформируемому каркасу, высоким массообменным характеристикам, возможности закрепления практически любых функциональных групп [28]. Однако из всех органо-неорганических сорбентов наибольшей обменной емкостью обладают полисилоксаны. Предпочтительным способом их получения является золь-гель-метод, который позволяет получить сорбенты с контролируемой пористой структурой, снизить степень набухания материалов, решить проблему разрушения матрицы при протекании необратимых реакций по привитым группам и обеспечить равномерное распределение сорбционных центров на поверхности матрицы [28]. Полисилоксаны, модифицированные иминодипропионатными группировками, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам переходных металлов [29]. При выполнении дополнительного соглашения к настоящему контракту в 2009-2010 гг нами было показано [30], что полисилоксаны, модифицированные тиомочевинными фрагментами, эффективно извлекают платину из разбавленных растворов. Однако не изучалась сорбция ионов переходных металлов на подобных полисилоксанах. Наибольший интерес представляет физико-химическая аттестация и изучение сорбционных свойств генетически связанных сорбционных материалов: немодифицированного полисилоксана (НМПС, сорбент 4), аминопропилполисилоксана (АППС, сорбент 5); аминопропилполисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами (ПСХМТ, сорбент 6).

На основании полисилоксановой матрицы золь-гель методом можно получить также сорбенты, однородные по составу донорных атомов функциональных групп. Таким сорбентом является пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан (ПЭАППС) – сорбент 7.

Целью 3 этапа проекта явилось изучение селективности семи вышеперечисленных сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов, а также изучение возможности их использования при создании сорбционно-спектроскопических методик определения ионов тяжелых металлов из разбавленных водных растворов.

Основная часть

1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах

В соответствии с детализированным планом работ по 1 этапу выполнения проекта проведен анализ литературных источников по заявленной проблеме за период с 1998 по 2008 год с необходимым углублением в более раннюю литературу с целью представить классические представления и осветить историю вопроса. Установлено, что N-арил-3-аминопропионовые кислоты (ААПК) являются особым классом комплексонов. Они обладают некоторыми особенностями строения молекул по сравнению с классическими комплексонами. Введение пропионатных фрагментов вместо ацетатных приводит к замене пятичленных хелатных циклов на шестичленные. В отсутствие двойных связей эти циклы менее устойчивы, однако проигрыш в устойчивости комплексов компенсируется возрастанием селективности комплексообразования с ионами переходных металлов. Некоторые реагенты этого ряда, например, N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин, позволяют проводить спектрофотометрическое определение средних содержаний меди в сплавах и штейнах в присутствии 750-кратных молярных избытков кобальта, 500-кратных никеля, марганца и кальция без предварительного отделения сопутствующих компонентов. Железо(III) можно перевести в железо(II) восстановлением гидроскиламином. Введение ароматического фрагмента в структуру комплекса придает определенную жесткость молекуле, поэтому многие ААПК обладают достаточно интенсивной флуоресценцией. Хотя селективность флуориметрических определений несколько ниже, чем спектрофотометрических, однако достаточна для определения меди в природных и сточных водах на уровне ПДК.

Известны сорбенты, содержащие фрагменты ААПК в качестве комплексообразующих функциональных групп. В качестве матрицы могут быть использованы как органические полимеры, так и неорганические, например, различные разновидности кремнеземов. На данном этапе основное внимание уделено сорбентам на органической полимерной матрице. По литературным данным к настоящему времени наибольшее распространение получили хелатные сорбенты, содержащие иминодиацетатные фрагменты. Кроме того, прослеживается устойчивая тенденция определенного сходства свойств мономерных органических реагентов и сорбентов, содержащих ковалентно закрепленные функциональные группы или фрагменты этих реагентов. Поэтому следует ожидать достаточно высокой селективности сорбентов с функциональными группами ААПК по отношению к ионам меди(II). Однако в ряде работ

описывается весьма существенное влияние матрицы на кислотно-основные и комплексообразующие свойства функциональных групп.

По результатам литературного поиска написан аналитический обзор, позволивший сформулировать ряд задач в области изучения свойств реагентов и сорбентов – производных ААПК.

1. Для определения малых количеств меди(II) и других ионов переходных металлов необходимо модифицировать молекулы ААПК таким образом, чтобы увеличить молярные коэффициенты поглощения и по возможности использовать для измерения светопоглощения видимую область спектра. Этого можно достигнуть, развивая исследования по синтезу и изучению свойств азопроизводных N-арил-3-аминопропионовых кислот.

2. С целью повышения дентатности реагентов использовать введение в молекулы ААПК дополнительных донорных центров без снижения селективности. Перспективным в том плане представляется введение в молекулы производных ААПК пиридиновых фрагментов.

3. Продолжить систематическое изучение условий синтеза и свойств хелатных сорбентов с функциональными группами ААПК, ковалентно закрепленными на полимерной матрице с целью выбора наиболее подходящих материалов для избирательного и(или) селективного концентрирования ионов переходных металлов из разбавленных растворов.

Далее в соответствии с планом работы по 1 этапу были проведены прогнозные экспериментальные исследования по выбору оптимальных методов синтеза новых реагентов класса N-замещенных-3-аминопропионовых кислот и сорбентов, содержащих функциональные группы наиболее селективных реагентов этого класса. Проведена аттестация полученных реагентов и сорбционных материалов. Впервые синтезированы новые реагенты ряда β -ААПК - 4-N-(2-карбоксиэтил)амино-5-карбоксиазобензол-4'-сульфонат натрия и 2,4-N,N,N',N'-тетрабис(2-карбоксиэтил)диаминоазобензол-4'-сульфо кислота.

Спектрофотометрическим и потенциометрическим методом изучены их протолитические свойства, определены константы кислотной ионизации. Предложены схемы протекания процессов протонирования и депротонирования этих соединений в водных растворах.

Впервые синтезированы три соединения класса N-алкил-(2-пиридил)-аминопропионовых кислот. Идентификация полученных соединений проведена методами элементного анализа и ЯМР- и ИК-спектроскопии. Проведено отнесение полос

поглощения в спектрах определенным электронным переходам. Спектрофотометрическим и потенциометрическим методом определены константы кислотной ионизации этих соединений. Синтезированы монокристаллы никелевого комплекса N-метил-(2-пиридил)-3-аминопропионовой кислоты, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Усовершенствованы методики синтеза двух хелатных сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот: карбоксиэтиламинополистирола и карбоксиэтиламинотетраацетата. Нарботаны опытные партии сорбентов, проверена воспроизводимость свойств в разных партиях синтеза. Впервые синтезирован карбоксиэтилполиаллиламин методом полимераналогичных превращений обработкой гидрохлорида полиаллиламина акриловой кислотой в геле с последующей сшивкой эпихлоргидрином. Таким образом, получен последовательный ряд сорбентов, содержащих иминодипропионатные группировки, но отличающийся природой матрицы. Методом отдельных навесок и методом прямого потенциометрического титрования определены константы кислотной ионизации функциональных групп сорбентов и сопоставлены с известными мономерными аналогами. Выявлено влияние матрицы на кислотно-основные свойства привитых функциональных групп.

Детализированный план по 2 этапу выполнения проекта предусматривал выполнение следующих работ:

1. Исследование оптимальных условий (природа и кислотность буферного раствора, кинетика протекания процессов, изотермы сорбции) комплексообразования ионов тяжелых металлов с функциональными группами гибридных органо-неорганических объектов и их мономерных аналогов.
2. Исследование регенерационных свойств сорбентов и возможности их повторного использования.
3. Исследование термической устойчивости сорбционных материалов.
4. Исследование взаимодействия ионов тяжелых металлов с функциональными группами сорбентов методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения.
5. Подготовка публикаций результатов исследований для зарубежных журналов или рекомендованных ВАК.

Эти направления исследований были заложены на 1 этапе исследований, когда был осуществлен поиск литературы по изучаемой проблеме и проведены прогнозные исследования по синтезу и свойствам регентов и сорбентов.

На 2 этапе исследования получены следующие основные результаты:

Определены оптимальные интервалы pH извлечения на сорбентах на полимерной матрице с функциональными группами иминодипропионовой кислоты (карбоксиэтилированный аминополистирол (сорбент 1) – на основе линейного полистирола и карбоксиэтилированный полиаллиламин на основе полиаллиллина с добавлением эпихлоргидрина в качестве сшивающего агента (сорбент 3). Для широко применяемых в мире иминодиацетатных сорбентов ионы переходных металлов извлекаются во всем интервале pH от 3 до 8. Используемые нами сорбенты отличаются тем, что на кривых зависимости степени извлечения от pH можно выделить участки, где избирательно извлекается один из ионов. Особенно характерна в этом отношении зависимость сорбируемости от pH для сорбента 1. В интервале pH от 3 до 5 из раствора выделяются только ионы меди(II), ионы никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) практически не сорбируются. Полученные результаты показывают перспективность продолжения исследований в направлении определения коэффициентов селективности сорбентов 1 и 2, а также констант устойчивости поверхностных комплексов. Эта работа будет выполнена на 3 этапе выполнения проекта.

Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для контроля за содержанием ионов металлов в равновесных растворах в процессе сорбции позволило изучить сорбцию ионов переходных металлов при совместном присутствии и учесть взаимное влияние ионов на процесс их сорбции. Это является существенным преимуществом полученных в данном проекте результатов, потому что по сведениям из научной литературы подавляющее большинство исследователей ограничиваются изучением сорбции из индивидуальных растворов.

Впервые построены изотермы сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) на двух сорбентах. Изотермы сорбции обработаны по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона, Ленгмюра – Фрейндлиха и Тота. Установлено, что сорбция идет по гибриднему механизму. Определены энергетические параметры сорбционных процессов.

Изучены кинетические свойства сорбентов в отношении ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) при совместном присутствии. Кинетические кривые сорбции обработаны по методу Бойда. Установлено, что сорбция идет в смешаннодиффузионном режиме. Впервые оценено влияние химической реакции на скорость сорбции ионов переходных металлов.

Следует отметить, что равновесие (изотермы сорбции) и кинетика процесса сорбции изучены также из растворов, содержащих изученные ионы металлов в совместном присутствии.

Для сорбентов на полимерной матрице с функциональными группами иминодипропионовой кислоты выбраны реагенты, позволяющие провести их полную регенерацию.

Термическая устойчивость изучена как для сорбентов на полимерной матрице, так и для полисилоксанов, модифицированных amino- и тиомочевинными группами, выбраны температурные интервалы возможной эксплуатации сорбционных материалов.

Для полисилоксанов, модифицированных amino- и тиомочевинными группами (немодифицированного полисилоксана (НМПС) (сорбент 8), аминопропилполисилоксана (АППС) (сорбент 9); аминопропилполисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами (ПСХМТ) (сорбент 10)) проведено термогравиметрическое исследование с масс-спектрометрическим контролем состава газообразной фазы над нагреваемым материалом. Сопоставление этих данных с литературными сведениями по энергии соответствующих химических связей и процессах термического разложения тиомочевины позволило предложить механизм разложения для всех трех сорбентов.

Полисилоксан, функционализированный aminoгруппами, является эффективным сорбентом для извлечения свинца. Введение тиокарбамидных групп обуславливает возможность использования сорбента для извлечения «мягких» кислот Льюиса, таких как висмут и платина.

Методы ИК спектроскопии в режиме пропускания, диффузного отражения и режима НПВО с использованием спектрометра Nicolet 6700 с соответствующими приставками применены как для идентификации синтезированных реагентов и сорбентов, так и для изучения превращений функциональных групп сорбентов в процессах сорбции и термического разложения.

Впервые синтезированы медный комплекс N-(2-пиридил)метилиминодипропионовой кислоты и никелевый комплекс N-(2-пиридил)метил-3-аминопропионовой кислоты и методами рентгеноструктурного анализа расшифрована кристаллическая и молекулярная структуры комплексов, выявлены закономерности, характеризующие строение хелатов производных 2-аминометилпиридина в зависимости от других заместителей и металлоцентра.

2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

В соответствии с текстом госконтракта П 278 и результатами исследований, проведенных на I и II этапе выполнения проекта, на III этапе был принят следующий план работ:

1. Исследование селективных свойств органо-неорганических сорбционных материалов

2. Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и экспериментальных исследований. Оценка эффективности полученных результатов и сравнение с современным научно-техническим уровнем.

3. Испытание сорбентов в процессах разделения, концентрирования и выделения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов

4. Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

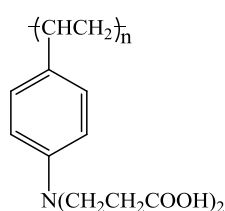
Публикация результатов НИР в зарубежных журналах и в журналах ВАК.

2.1 Исследование селективных свойств органо-неорганических сорбционных материалов

2.1.1 Общая характеристика используемых сорбентов

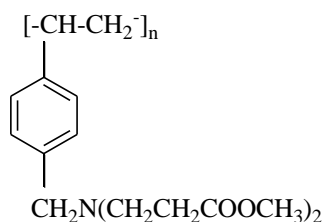
2.1.1.1 Сорбенты на органической полимерной матрице

На основании исследований, проведенных на 1 и 2 этапе выполнения данного проекта, для изучения селективных свойств были выбраны следующие сорбенты на органической полимерной матрице:



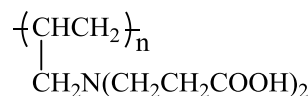
сорбент 1

N-(2-карбоксиэтил)
аминополистирол



сорбент 2

N-(2-карбоксиэтил)-
аминометилполистирол



сорбент 3

N-(2-карбоксиэтил)
полиаллиламин

Синтез этих сорбентов подробно описан в отчетах по 1 и 2 этапу выполнения данного проекта. По данным элементного анализа степень функционализации аминогруппами составила для сорбентов 1 и 2 0.7 и 0.11 соответственно. Степень карбоксиэтилирования аминогрупп (СКЭ) равна 2 в обоих случаях. Для сорбента 3 степень функционализации аминогруппами составила 1, степень карбоксиэтилирования

аминогрупп – 2. Некоторые физико-химические характеристики сорбентов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико - химические характеристики сорбентов и их мономерных аналогов

Сорбент или мономер	pK_1	pK_2	COE_{H^+} , ммоль/г	Ссылка
Сорбент 1	-	7.07 ± 0.04	5.4-7.5	[наст.]
Сорбент 2	-	7.37 ± 0.11	1.0-1.7	[наст.]
Сорбент 3	4.65 ± 0.06	7.06 ± 0.04	11.1	[наст.]
Иминодипропионовая кислота	4.11	9.61	Не определяется	[31]
Анилиндипропионовая кислота	3.89 ± 0.02	6.41 ± 0.07	Не определяется	[32]
Бензилиминодиуксусная кислота	2.24	8.90	Не определяется	[31]
АНКБ-50	4.8 ± 0.1	9.2 ± 0.2	Нет данных	[33]
АНКБ-10	5.8 ± 0.1	8.6 ± 0.2	2.7 – 3.6	[33]
Wofatit MC 50	4.2 ± 0.1	9.7 ± 0.2	Нет данных	[34]
Dowex A-1	3.10 ± 0.07	9.12 ± 0.05	3.7	[34,35]

Методики приготовления растворов и проведения сорбционных экспериментов подробно описаны в предыдущих отчетах.

Константы ионизации (pK_a) функциональных групп сорбентов определяли методом потенциометрического титрования одной навески для сорбента 1 и отдельных навесок для сорбентов 2 и 3 бескарбонатным раствором гидроксида калия с концентрацией 0.01 моль/дм³ с ионной силой раствора $\mu=0.1$ моль/дм³ (KCl). Считали, что равновесие установилось, если pH раствора над сорбентом не изменялось во времени. Концентрацию функциональных групп (COE_{H^+}) определяли методом обратного потенциометрического титрования.

Большое количество публикаций по кислотнo-основным свойствам сорбентов, содержащих иминодиацетатные группировки [35,36,37,38], не внесло окончательной ясности в проблему определения констант кислотной ионизации. Между тем кислотнo-основные свойства функциональных групп хелатных сорбентов, несомненно, влияют на селективные свойства этих материалов. Все сорбенты, содержащие ковалентно закрепленные на полимерной матрице ионогенные (хелатные) группы являются полиэлектролитами, для которых величина pK_a не является постоянной величиной и возрастает с ростом степени ионизации α , а так же зависит от концентрации фонового электролита, в отличие от pK_a , например, уксусной кислоты. Объясняется такая зависимость pK_a от степени ионизации α тем, что с ростом α происходит накопление отрицательного заряда на поверхности ионита и изменяется его набухаемость, что затрудняет нейтрализацию оставшихся кислотных или основных групп. Поэтому, во-первых, все определяемые из данных потенциометрического титрования константы,

являются условными, во-вторых, существенное значение для выбора расчетной формулы имеет плотность заселения цепей полимера функциональными группами. Поэтому для каждого типа сорбентов должна быть проведена проверка применимости выбранного способа расчета. На данном этапе исследования свойств сорбентов 1-3 нами были уточнены их константы ионизации и обоснован способ расчета.

Исследуемые сорбенты являются полиамфолитами, и это сказывается на форме кривых титрования, которые идут полого (рисунки 1-3).

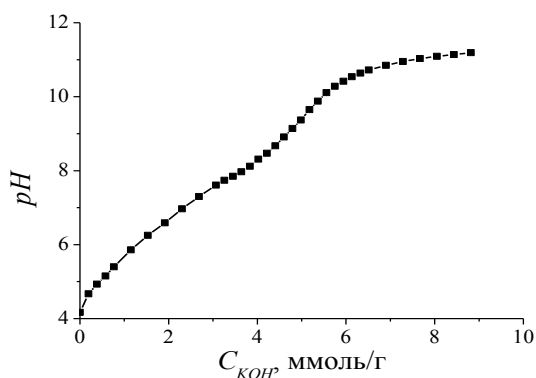


Рисунок 1 – Кривая потенциметрического титрования сорбента 1. $C_{\text{KOH}}=0.01$ моль/дм³. $\mu=0.1$ моль/дм³ KCl.

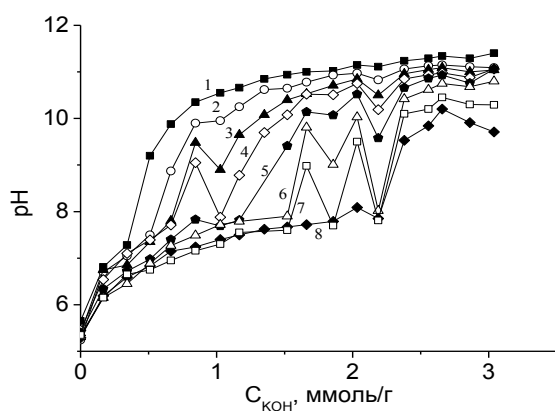


Рисунок 2 – Кривые потенциметрического титрования сорбента 2. $C_{\text{KOH}}=0.01$ моль/дм³. $\mu=0.1$ моль/дм³ KCl. 1 - 1 день, 2 - 2 дня, 3 - 3 дня, 4 - 4 дня, 5 - 5 дней, 6 - 7 дней, 7 - 9 дней, 8 - 14 дней.

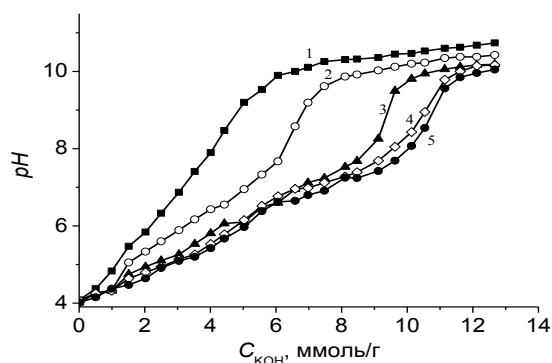


Рисунок 3 – Кривые потенциметрического титрования сорбента 3. $C_{\text{KOH}}=0.01$ моль/дм³. $\mu=0.1$ моль/дм³ KCl. 1 - 1.5 дня, 2 - 2 дня, 3 - 4 дня, 4 - 6 дней, 5 - 10 дней.

Для сорбента 1 скачки хорошо видны только на дифференциальных кривых (рис. 4). Наличие метиленового мостика между атомом азота иминодипропионатной группы и бензольным кольцом у сорбента 2 и отсутствие бензольных колец у сорбента 3 приводит к повышению основности неподеленной пары электронов атома азота. В результате этого скачки составляют 2ед. рН и хорошо видны на интегральных кривых титрования (рисунки 2, 3). Неизменность кривой потенциметрического титрования наступает через 9 суток у сорбента 2 и 6 суток у сорбента 3. Подобное поведение характерно для сшитых полимеров [4,9,10,35,36,37,38].

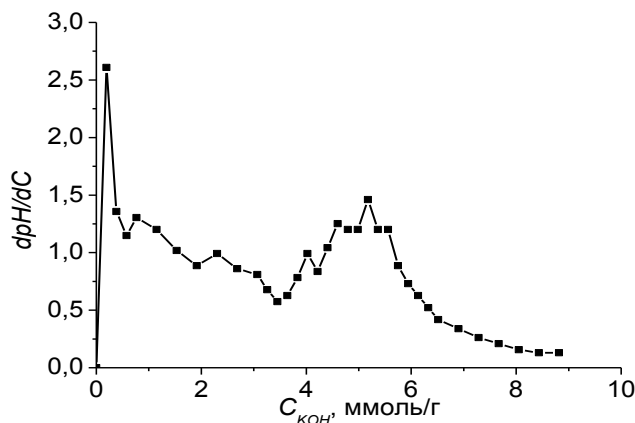


Рисунок 4 – Дифференциальная кривая потенциметрического титрования сорбента 1. $C_{\text{KOH}}=0.01$ моль/дм³. $\mu=0.1$ моль/дм³ KCl.

Большинство исследователей [37,38,39] для расчета величин констант ионизации в случае полиэлектролитов применяют модифицированное уравнение Гендерсона-Гессельбаха

$$p\overline{K}_a = pH - m \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (1),$$

которое дает возможность рассчитать условную константу ионизации $p\overline{K}_a$. Величина m характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в полимере, и чем больше их концентрация, тем больше значение m .

Поскольку величины констант ионизации зависят от степени нейтрализации α , то в ряде работ [35,37,38,39,40] утверждается, что зависимость $pK=f(\alpha)$ в целом более точно описывает кислотно-основные свойства ионитов, чем индивидуальные константы ионизации, соответствующие той или иной степени нейтрализации. Экстраполяцией функции $pK=f(\alpha)$ на $\alpha \rightarrow 0$ можно найти значение pK_a ионита, соответствующее его состоянию до взаимодействия с титрантом.

Зависимость $pK_a=f(\alpha)$ для сорбента 1 имеет слабовыраженный S - образный вид (рисунок 5).

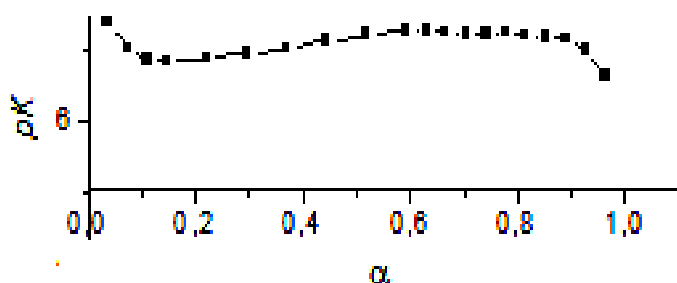


Рисунок 5 – Зависимость pK_a от степени ионизации α для сорбента 1.

Однако в интервале α от 0.2 до 0.9 с ростом степени ионизации константы изменяются незначительно. Аналогичные зависимости были получены для сорбентов 2 и 3, и вычислены средние значения условных констант ионизации функциональных групп для каждого сорбента (таблица 1).

Значения констант ионизации сорбентов 1-3 отличаются от констант ионизации мономерных аналогов (таблица 1), что может быть обусловлено макромолекулярной природой полимерных хелатных лигандов и их сшитой структурой.

Сопоставление полученных в данной работе констант ионизации функциональных групп сорбентов 1-3 со схемами ионизации иминодиацетатных сорбентов [31,35,36] и мономерных аналогов [31,32] позволило отнести единственный скачок на кривых титрования сорбентов 1 и 2 (рисунки 1,2) к ионизации бетаинового протона аминокруппы (рисунок 6).

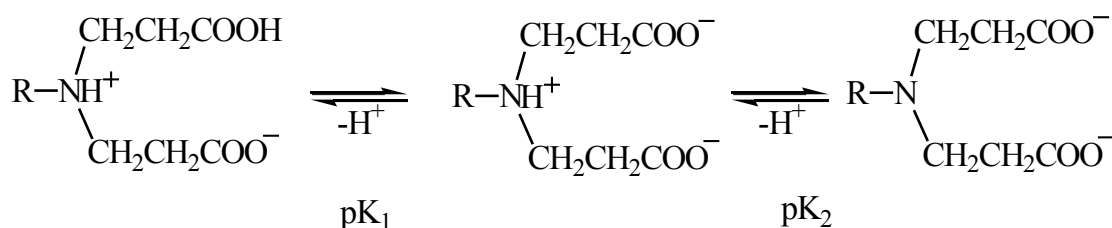


Рисунок 6 – Схема ионизации функциональных групп сорбентов с иминодипропионатными группами

Диссоциацию карбоксильных групп из данных потенциометрического титрования зафиксировать не удалось. Два скачка на кривой титрования сорбента 3 (рисунок 3) можно отнести к ионизации протона карбоксильной группы и бетаинового протона аминогруппы (рисунок 6).

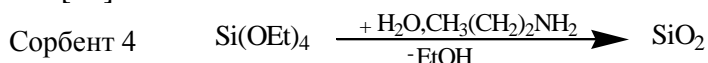
Обменная емкость по ионам водорода и исследуемым ионам металлов относится к характеристикам, необходимым для аттестации любого сорбента [41,42]. Кроме того, сорбенты используются в сорбционно-спектроскопических методах не только для концентрирования микроэлементов, но и для отделения матричных элементов, и тогда вопрос о величине сорбционной емкости выступает на первый план. Если предполагается сорбировать матричные компоненты, то нужны высокоемкостные сорбенты [43]. В том случае, когда нужно обеспечить селективное выделение микрокомпонентов, специально готовят низкоемкостные сорбенты, не сорбирующие матричные элементы [44].

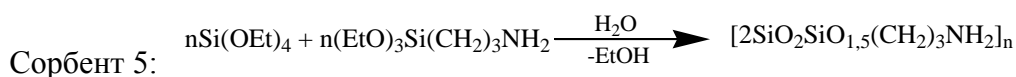
Из данных потенциометрического титрования для каждого сорбента определена статическая обменная емкость по ионам водорода (COE_{H^+}) (таблица 1). Для сравнения в таблице 1 приведены значения COE_{H^+} для сорбентов с иминодиацетатными группами, производимых в промышленном масштабе. В результате того, что сорбенты 1 и 3 синтезированы на основе линейных матриц, они имеют более высокие значения COE_{H^+} , чем сорбенты типа Chelex 100 и сорбент 2, которые синтезированы на основе сшитой полимерной матрицы - сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ). Вторым фактором, значительно понижающим значение COE_{H^+} для сорбента 2, является низкая степень функционализации по сравнению с таковой для сорбентов 1 и 3.

2.1.1.2 Сорбенты на основе полисилоксанов, модифицированных амино и тиомочевинными группами

Синтез и идентификация этого типа сорбентов подробно описана в отчетах по 1 и 2 этапу выполнения данного проекта.

Сорбенты синтезированы «золь-гель»-методом в соответствии со следующими схемами [30]:





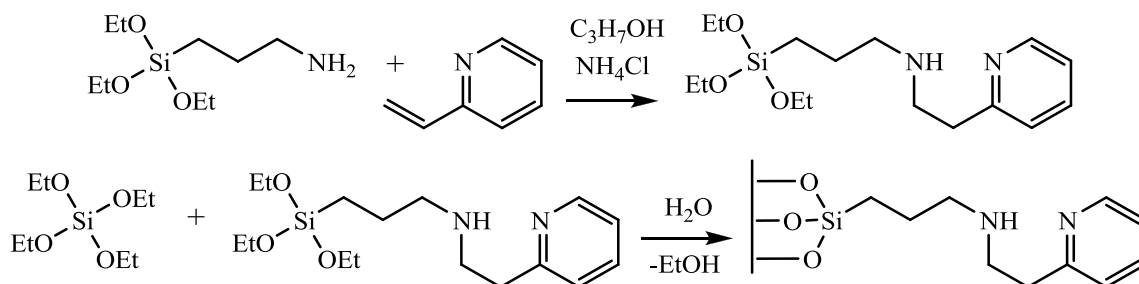
Сорбенты идентифицированы методами элементного анализа и ИК спектроскопии [45]. Изучение сорбционных свойств этих модифицированных полисилоксанов является особенно интересным в связи с тем, что в цепочке синтеза они генетически связаны: сорбент 4 \Rightarrow сорбент 5 \Rightarrow сорбент 6. Данные ИК спектроскопии показывают, что в структуре продуктов синтеза остается некоторое количество функциональных групп прекурсора, и это обстоятельство не может не сказываться на свойствах исследуемых материалов.

интенсивная полоса поглощения в области $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ с плечом со стороны более высоких частот ($1200 - 1250 \text{ см}^{-1}$) связана с валентными колебаниями силоксановых связей матрицы, к которой привиты молекулы с метиленовыми группами [46]; группа полос поглощения наблюдается в области валентных колебаний связей C–H ($2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$) [47]; широкую полосу при $3000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ нельзя однозначно отнести к колебаниям O–H или N–H-связей, однако во всех спектрах присутствует полоса $\delta(\text{OH})$ при $1620 - 1630 \text{ см}^{-1}$, колебания $\delta(\text{NH})$ при $1550 - 1640 \text{ см}^{-1}$ характерны для азотсодержащих образцов; связи Si–O(H) обнаруживают себя в спектре около 940 см^{-1} ; идентифицировать наличие тиомочевинных групп в структуре ПСХМТ не удастся в силу перекрывания тиоамидных полос: $[\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})]$ с $\nu(\text{Si-O-Si})$; $[\nu(\text{C=S})]$ — с $\nu(\text{Si-C})$; $\nu(\text{N-C-N})$ — с $\delta(\text{NH}_2)$.

2.1.1.3. Пиридилалкилированные аминопропилполисилоксаны

Методика синтеза пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана (ПЭАППС, сорбент 7).

Синтез сорбента 7 осуществляли в несколько стадий. На первой стадии присоединяли 2-винилпиридин к 3-аминопропилтриэтоксисилану. В качестве катализатора использовали хлорид аммония. Затем проводили совместный гидролиз продукта первой стадии и тетраэтоксисилана в присутствии воды.



Данные элементного анализа полученного ксерогеля показывают, что содержание углерода, водорода и азота заметно занижено, а кремния — завышено по сравнению с

теоретически рассчитанными значениями. Это может быть объяснено, во-первых, неполнотой протекания реакции присоединения 2-винилпиридина к исходному силану, во-вторых, растворением в ходе промывки сорбента низкомолекулярных кремнийорганических олигомеров, образовавшихся на второй стадии синтеза.

Смесь, содержащую 10.8 см³ (0.10 моль) 2-винилпиридина, 92.7 см³ (1.24 моль) изопропанола, 2.35 г хлорида аммония (0.044 моль) и 11.6 см³ 3-аминопропилтриэтоксисилана (0.05 моль), кипятили с обратным холодильником 8 часов. Затем добавляли 21.5 см³ тетраэтоксисилана (0.10 моль) и 5.0 см³ воды (0.28 моль). Полученный гель оставляли созревать при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего измельчали и последовательно промывали изопропанолом в аппарате Сокслета и 10 дм³ дистиллированной воды. Конечный продукт сушили при 100°C до постоянной массы. Ксерогель просеивали через сита с размерами ячейки сетки 125, 100 и 71 мкм.

Изучена термическая устойчивость и получены структурно-адсорбционные характеристики данного сорбента [48]. Методами ВЕТ, ВЖН и электронной микроскопии показано, что синтезированный по золь-гель технологии пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан представляет собой мезопористый материал с достаточно развитой удельной поверхностью (121.71 м²/г). Учитывая высокое содержание 2-аминоэтилпиридиновых функциональных групп (2.43 ммоль/г) в составе вещества, способных образовывать с ионом-комплексобразователем шестичленные хелатные циклы, можно сделать вывод о перспективности использования этого материала в качестве эффективного сорбента для концентрирования, разделения и извлечения ионов тяжелых металлов из сложных смесей.

2.1.2 Селективные свойства сорбентов на полимерной матрице

Для определения обменной емкости по исследуемым ионам переходных металлов и селективности получены изотермы сорбции на индивидуальных растворах исследуемых ионов металлов. На рисунке 7 представлены изотермы сорбции для сорбента 1. Аналогичные изотермы были получены для сорбентов 2 и 3.

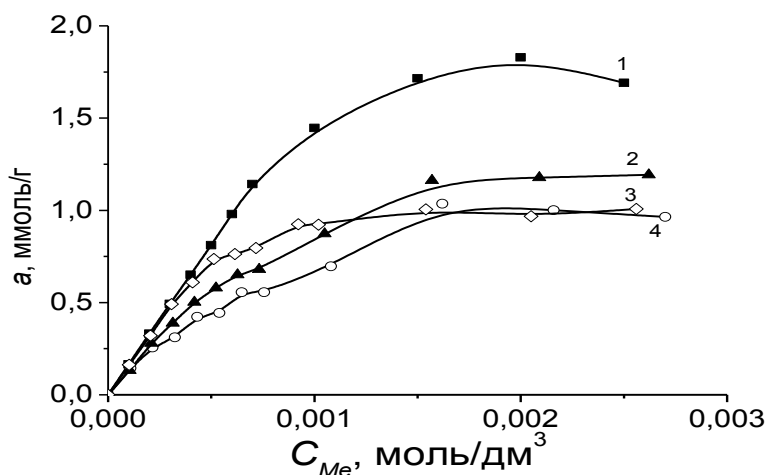


Рисунок 7 – Изотермы сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) на сорбенте 1, аммиачно – ацетатный буферный раствор pH 6.5 – 7.0: 1 - ионы меди(II); 2 – ионы никеля(II); 3 – ионы цинка(II); 4 – ионы кобальта(II).

В таблице 2 представлены значения статической обменной емкости по ионам переходных металлов для сорбентов 1-3 в сравнении с промышленно производимыми сорбентами, содержащими иминодиацетатные группы.

Таблица 2 – СОЕ по ионам переходных металлов некоторых сорбентов

Сорбент	СОЕ, ммоль/г				Ссылка
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	
Сорбент 1	1.73	1.34	1.22	0.96	[наст.]
Сорбент 2	0.09	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется	[наст.]
Сорбент 3	3.30	1.22	0.79	0.68	[наст.]
Dowex A-1	1.45	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[41]
Chelex 100	1.45	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[41]
Lewatit TP207	1.35	1.53	1.75	1.28	[34]

Значения обменной емкости по ионам переходных металлов для сорбентов 1 и 3, синтезированных на основе линейных матриц, сопоставимы или выше по сравнению с сорбентами, синтезированными на основе сополимера стирола и дивинилбензола - сорбент 2, Dowex A-1, Chelex 100, Lewatit TP207, в том числе.

Различие в селективности исследуемых сорбентов наглядно иллюстрируют графические зависимости коэффициентов распределения элементов в фазе сорбента от pH раствора (рисунки 8,9).

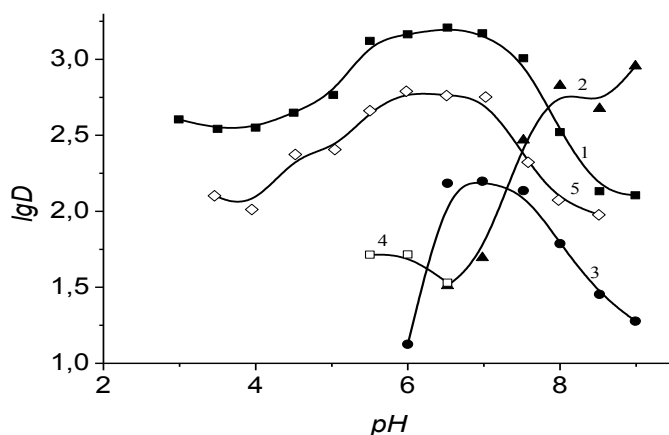


Рисунок 8 – Зависимость коэффициентов распределения ионов переходных металлов от pH раствора на сорбенте 1: 1 - медь(II), $C_{Cu^{2+}}=5.61 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 2- кобальт(II), $C_{Co^{2+}}=4.23 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 3 – никель(II), $C_{Ni^{2+}}=5.67 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 4 – цинк(II), $C_{Zn^{2+}}=4.54 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; на сорбенте 2: 5 - медь(II), $C_{Cu^{2+}}=5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Максимальная сорбция ионов переходных металлов при совместном их присутствии в эквивалентных количествах из аммиачно - ацетатных буферных растворов наблюдается в интервале pH 5.5 – 8.0. Полученные данные хорошо согласуются с реакционной способностью мономерных ариламинопропионовых кислот, для которых оптимальное значение pH комплексообразования лежит в интервале 5.5 – 8.0 [16,32].

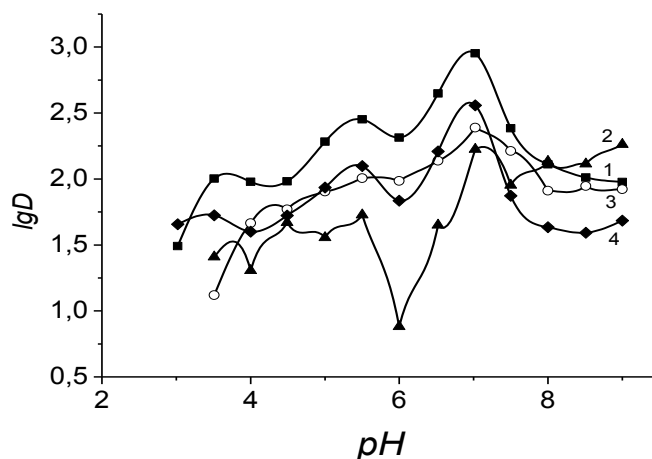


Рисунок 9 – Зависимость коэффициентов распределения ионов переходных металлов от pH растворов на сорбенте 3: 1 - медь(II), $C_{Cu^{2+}}=4.90 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 2 - кобальт(II), $C_{Co^{2+}}=4.34 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 3 – никель(II), $C_{Ni^{2+}}=5.21 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 4 – цинк(II), $C_{Zn^{2+}}=4.79 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Зависимость сорбции ионов переходных металлов от pH раствора имеет достаточно сложный характер (рисунки 8,9), что характерно для аминополикарбоксильных

хелатообразующих сорбентов, например Dowex A-1 [4,7,8,9,10,40,49,50,51,52,53,54,55,56,57]. Возможными причинами этого являются смещение равновесия реакции комплексообразования из-за изменения концентрации электронодонорных групп в фазе сорбента и изменение констант устойчивости комплексов ионов переходных металлов с функциональными группами сорбента [40].

Полученные зависимости позволяют выбрать оптимальные интервалы pH для группового и избирательного извлечения ионов переходных металлов исследуемыми сорбентами (таблица 3).

Таблица 3 – Оптимальные интервалы pH сорбции

Ион	Сорбент 1	Сорбент 2	Сорбент 3
Cu^{2+}	5.5-7.5	5.5-7.0	6.5-7.5
Ni^{2+}	6.5-7.5	Не сорбируется	6.5-7.5
Co^{2+}	7.5-9.0	Не сорбируется	6.5-7.5
Zn^{2+}	5.5-6.5	Не сорбируется	6.5-7.5

Хотя интервалы pH максимального извлечения ионов переходных металлов для сорбентов 1 и 3 перекрываются, но высокие значения коэффициентов распределения ионов меди(II) по сравнению с коэффициентами распределения ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка указывает на то, что сорбент 1 является более селективным по отношению к ионам меди(II), чем сорбент 3. В случае сорбента 1, в интервале pH от 3.0 до 4.5 заметной сорбции ионов никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) не наблюдается и поэтому можно селективно извлекать ионы меди(II). Сорбент 2 является селективным по отношению к ионам меди(II).

Значения коэффициентов распределения исследованных ионов при оптимальных значениях pH проведены в таблице 4.

Таблица 4 – Коэффициенты распределения из растворов при совместном присутствии ионов переходных металлов ($C_{\text{Me}^{2+}} = n \cdot 10^{-4}$ моль/л)

pH	Коэффициенты распределения, $\text{cm}^3/\text{г}$			
	Сорбент 1			
	Cu	Ni	Co	Zn
5.0	584	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
7.0	1484	158	49	Не сорбируется
	Сорбент 2			
5.0	881	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
7.0	1915	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
	Сорбент 3			
5.0	192	80	36	86
7.0	894	245	168	361

Сравнение полученных нами величин коэффициентов распределения с соответствующими характеристиками сорбентов с иминодиацетатными группами [45-53] (таблица 5) позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 5 – Коэффициенты распределения некоторых ионов переходных металлов на аминокарбоксильных сорбентах

№ п/п	Сорбент	pH	Коэффициенты распределения, см ³ /г				Лит.
			Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	
1	Amberlite IRC-748 (C _{Me} =0.07 моль/л)	5.0	1.4	1.15	1.0	Нет данных	[49]
2	Amberlite IRC-718	6.0	Нет данных	250.6	Нет данных	Нет данных	[51]
3	Amberlite IRC-718	7.5	Нет данных	Нет данных	Нет данных	193	[54]
4	Chelex 100	2.5	2056	Нет данных	77	127	[55]
5	Chelex 100	4.0-4.5	1.7·10 ⁵	2.9·10 ⁴	Нет данных	Нет данных	[56]
6	Chelex 100 (C _{Ni} =10 ⁻³ моль/л)	5.0	Нет данных	6·10 ⁵	Нет данных	Нет данных	[50]
7	Chelex 100 (C _{Ni} =10 ⁻⁵ моль/л)	5.0	Нет данных	2·10 ⁶	Нет данных	Нет данных	[50]
8	Chelex 100	7.5	Нет данных	Нет данных	Нет данных	208	[51]
9	Dowex A-1.	6.0	Нет данных	5.6·10 ⁵	Нет данных	Нет данных	[52]
10	Dowex A-1.	5.0	~10 ⁵	~10 ⁵	~10 ³	~10 ³	[53]
11	Пол-ДЭТАТА (C _{Me} =7.8·10 ⁻⁸ моль/л)	5.0	~10 ⁶	~10 ⁶	~10 ⁵	~10 ⁵	[58,59, 60]

Во-первых, литературные данные хорошо иллюстрируют тот факт, что величины коэффициентов распределения очень сильно зависят от концентрации сорбируемых ионов. Поэтому для одних и тех же сорбентов существует такой разброс численных значений коэффициентов распределения. Между тем не во всех оригинальных публикациях приводятся концентрации ионов. Во-вторых, наибольшие коэффициенты распределения (~10⁶ мл/г для меди(II) и никеля(II) и ~10⁵ мл/г для кобальта(II) и цинка) приводятся для сорбентов пол-ДЭТАТА с функциональными группами диэтилентриаминотетрауксусной кислоты [58,59,60]. Они соответствуют концентрации сорбируемых ионов 7,8·10⁻⁸ моль/л. Равновесие в таких растворах можно исследовать только с применением радионуклидов, что и было сделано авторами. Если работать со стабильными изотопами, то для получения достоверных результатов приходится использовать более высокие исходные концентрации 1.56·10⁻⁶ моль/л, они соответствуют коэффициентам распределения (5-6)·10⁴ мл/г [59]. В-третьих, полученные нами

коэффициенты распределения сопоставимы по величине с данными для лучших образцов сорбентов с иминодиацетатными группами. Следует отметить, что в таблице 4 нами приведены коэффициенты распределения для растворов, содержащих одновременно все исследуемые ионы при исходной концентрации 10^{-4} моль/л. Определение коэффициента распределения для иона меди(II) из ее индивидуального раствора при концентрации 10^{-4} моль/л и pH=7 дает величину $1,3 \cdot 10^6$ мл/г. Это значение выше, чем литературные данные по сорбенту пол-ДЭТАТА.

Распределение ионов переходных металлов в фазе сорбентов 1 и 3 в условиях максимальной сорбции позволяет получить ряды селективности: Cu(II)-80%>Ni(II)-14%>Co(II)-3%=Zn(II)-3% (сорбент 1, pH=6.5); Cu(II)-47%>Zn(II)-24%>Ni(II)-17%>Co(II)-12% (сорбент 3, pH=7.0). Низкая селективность сорбента 3 по отношению к ионам меди(II) может быть следствием алифатической природы матрицы, что способствует повышению основности аминогруппы. В случае сорбента 2 наличие метиленового мостика между атомом азота иминодипропионатной группы и бензольным кольцом так же повышает основность атома азота, но превалирующим фактором, видимо, является высокая степень сшивки матрицы и небольшая концентрация функциональных групп в фазе сорбента 2 (таблица 1). Это приводит к высокой селективности его по отношению к ионам меди(II).

Для оценки возможности количественного отделения ионов меди от других ионов переходных металлов рассчитаны коэффициенты селективности (таблица 6).

Таблица 6 – Коэффициенты селективности для сорбентов 1, 2 и 3 при совместном присутствии ионов переходных металлов (аммиачно-ацетатные буферные растворы)

pH	Коэффициенты селективности		
	$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$
	Сорбент 1		
5.0	$\gg 10^3$	Не сорбируется	Не сорбируется
7.0	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$
	Сорбент 2		
5.0	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$
7.0	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$
	Сорбент 3		
5.0	2.22	0.42	0.93
7.0	2.47	0.46	0.68

Как известно [61], количественное разделение смеси двух элементов методом селективной сорбции достигается, если коэффициенты распределения (D_M) сорбируемых и несорбируемых ионов имеют следующий порядок: $D_{M1} > 100 - 300$ и $D_{M2} < 3 - 10$, а $D_{M1}/D_{M2} \geq 10 - 30$. Наиболее близко этим условиям соответствует сорбент 1 (таблица 6).

При значении рН, соответствующем максимальной сорбции (5.0 и 7.0), коэффициенты селективности по ионам меди(II) относительно иона цинка оцениваются как величины $\gg 10^3$. Более точный расчет невозможен, потому что ионы цинка в этих условиях на сорбенте 1 не извлекаются. По литературным данным [41,42,61] для иминодиацетатных сорбентов (таблица 7) эти величины не превышают 150.

Таблица 7 - Коэффициенты селективности для сорбентов Dowex A-1 и Chelex 100

Dowex A-1			Chelex 100			Лит.
$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$	$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$	[36,37]
126	0.615	4.40	130	0.61	0.40	[36,37]

Таким образом, на сорбенте 1 можно проводить количественное отделение ионов меди(II) от ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II). Это важно для тех вариантов сорбционно-спектроскопического метода, когда для конечного определения ионов металлов используются менее селективные, чем атомная абсорбция, но более дешевые способы конечного определения, например, спектрофотометрия, люминесценция или диффузное отражение.

2.1.3 Селективные свойства сорбентов на основе полисилоксанов, модифицированных amino- и тиомочевинными группами

Совместное рассмотрение селективных свойств генетически связанных способом получения трех полученных золь-гель методом полисилоксанов (немодифицированного полисилоксана (НМПС, сорбент 4), аминопропилполисилоксана (АППС, сорбент 5); аминопропилполисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами (ПСХМТ, сорбент 6) дает возможность выделить наиболее перспективные направления их исследований.

В выяснении механизма сорбционного процесса ключевую роль играет выявление лимитирующей стадии, а также стадий, дающих относительно большой вклад в кинетику процесса. Дополнительную сложность представляет возможное наложение стадий друг на друга во времени. Поэтому целесообразно рассмотреть связь кинетических зависимостей с различными факторами, влияющими на сорбционный процесс.

Влияние исходной концентрации ионов сорбата на кинетику процесса

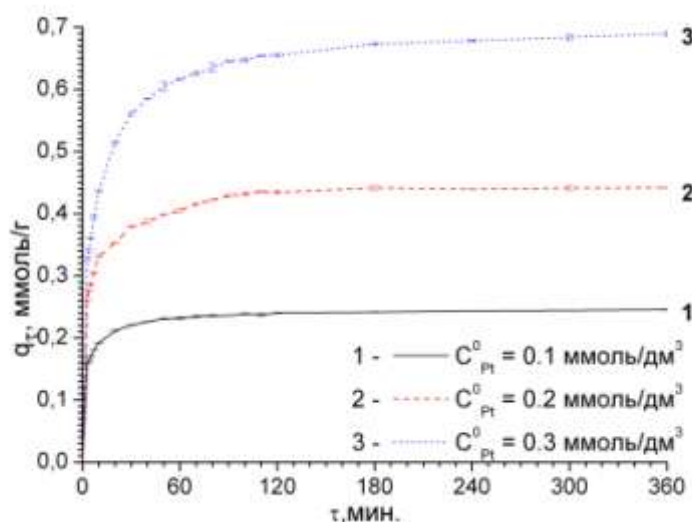


Рисунок 10 – Интегральные кинетические кривые ПСХМТ при различных исходных концентрациях сорбата. Скорость перемешивания 200 кол./мин.; $0.071 \text{ мм} < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}$; $g_{\text{сорб.}} = 20 \text{ мг}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Сорбируемость платины на ПСХМТ с течением времени сначала резко возрастает, затем увеличивается плавно, пока не достигает своего равновесного значения (рисунок 10); время контакта фаз составляет при этом около 120 минут. Дальнейшее взаимодействие фаз не приводит к заметному изменению степени извлечения металла. Время установления равновесия в случае АППС и НМПС (здесь и далее графические зависимости сорбируемости от различных факторов для АППС и НМПС опущены, поскольку являются аналогичными соответствующим зависимостям для ПСХМТ) составляет около 60 минут.

При увеличении начальной концентрации сорбата в растворе имеет место рост сорбируемости металла при некотором сокращении времени контакта фаз (рисунок 10). Более высокую скорость сорбции в начальный момент времени можно объяснить большим числом свободных активных центров, вследствие чего возникает значительный градиент концентрации между адсорбатом в растворе и адсорбатом на поверхности сорбента. По прошествии некоторого времени за счет накопления сорбата в активных центрах градиент концентрации уменьшается, и скорость сорбции снижается. В данном эксперименте исходные концентрации платины соответствуют участку Генри на изотермах адсорбции, отсюда следует пропорциональное увеличение количества адсорбированного металла с ростом времени.

Для оценки вклада диффузии построены зависимости, представленные на рисунке 11^{а,б}. Коэффициенты диффузии ионов при малых и больших временах сорбции были рассчитаны, соответственно, из первых прямолинейных участков зависимостей 11^а и

вторых прямолинейных участков зависимостей 11^б. При этом под коэффициентом D_1 подразумевается сумма диффузионных потоков через пленку сорбента и в зерне сорбента при малых временах сорбции. Коэффициент D_2 характеризует диффузионный поток внутри зерна поглотителя. При увеличении начальной концентрации значение коэффициента диффузии D_1 (таблица 8) слегка увеличивается, а коэффициента D_2 — напротив, уменьшается. Данный результат является следствием того, что на внешний массоперенос сорбата в пленке, окружающей зерно сорбента, концентрация сорбата в растворе влияет более значимо, чем на внутризерновую диффузию, протекающую в порах поглотителя. Некоторыми авторами [62] приводятся диапазоны коэффициентов диффузии ($10^{-8} < D^{\text{film}} < 10^{-6}$; $10^{-13} < D^{\text{ads}} < 10^{-11}$), характеризующие лимитирующий характер соответствующих диффузионных стадий. Полученные нами значения выходят за границы этих интервалов, что не позволяет в рамках наших систем говорить о стадии диффузии как о скоростьконтролирующей.

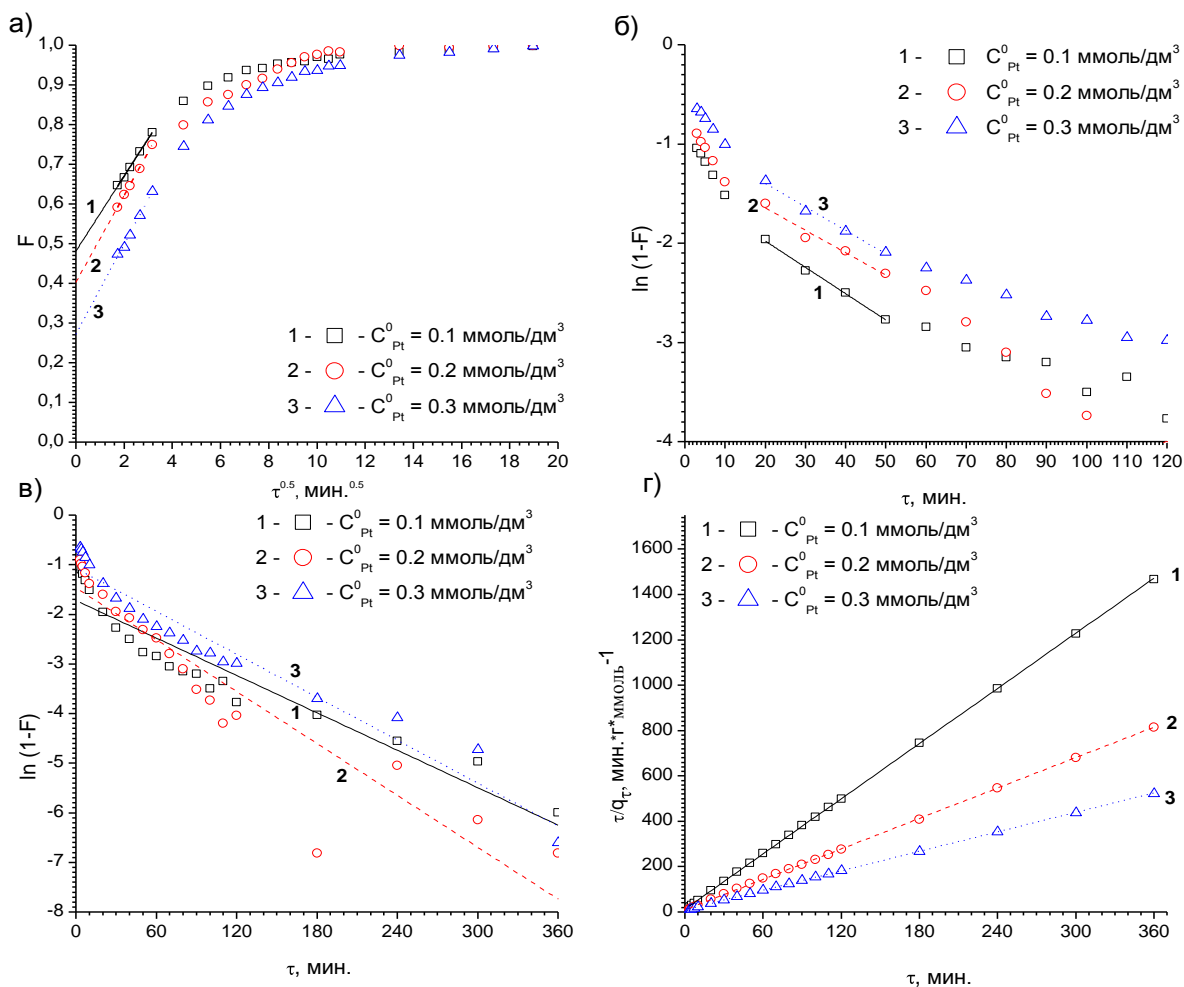


Рисунок 11 - Обработка интегральных кинетических кривых ПСХМТ, полученных при различных исходных концентрациях платины (IV), уравнениями диффузионных (а, б) и кинетических (в – псевдо-первого и г – псевдо-второго порядков) моделей.

Рисунок 11^а представляет собой мультилинейную кривую. Соответственно, можно предположить наличие трех стадий:

- 1) стадии мгновенной сорбции или внешней поверхностной сорбции;
- 2) стадии постепенной сорбции;
- 3) равновесной стадии, когда параболическая диффузия начинает замедляться за счет низкой концентрации сорбата в растворе.

Вторая стадия может контролироваться гелевой кинетикой, однако, т.к. аппроксимированная линия не проходит через начало координат, имеет место эффект граничного диффузионного слоя; диффузия не является лимитирующей стадией, и на процесс диффузии накладывается стадия поверхностной сорбции. Вывод согласуется и с результатами обработки уравнениями кинетических моделей (таблица 8), показывающими, что наиболее адекватно сорбционный процесс во всем временном интервале описывается уравнением псевдо-второго порядка. Следует отметить, что

коэффициенты диффузии в ряду ПСХМТ-АППС-НМПС несколько уменьшаются, что свидетельствует об увеличении вклада диффузионной стадии при уменьшении количества и изменении природы привитых функциональных групп.

Кинетические зависимости были обработаны известными моделями. Значения коэффициентов корреляции (таблица 8) показывают, что наиболее адекватно сорбция платины на изучаемых сорбентах описывается моделью псевдо-второго порядка. На рисунке 11^Г представлены графические зависимости модели в линейных координатах. Очевиден линейный характер зависимостей во всем временном интервале. Необходимо отметить, что на начальном этапе сорбционного процесса в течение нескольких первых минут графическое выражение модели псевдо-первого порядка также имеет линейный участок (рис. 11^В). Однако из этого не следует возможность описания сорбционного процесса данной моделью. Математически модель псевдо-первого порядка тождественна модели пленочной диффузии, поэтому формально их различить не представляется возможным. Вместе с тем, нами ранее был показан вклад пленочной диффузии в кинетику процесса. С другой стороны, экспериментально выявлено влияние скорости перемешивания на ход кинетических зависимостей и значения коэффициентов диффузии. Авторы [63] выделяют такой критерий дифференциации моделей пленочной диффузии и псевдо-первого порядка, как влияние интенсивности перемешивания, которое гораздо в большей степени выражено в случае диффузии. Таким образом, возникновение линейных участков на рис. 11^Г связано именно со вкладом диффузии ионов через нернстовский слой к зерну сорбента на ранних этапах сорбционного процесса. Применимость модели псевдо-второго порядка к исследуемым системам приводит к выводу, что лимитирующей стадией процесса является хемосорбция, влияние диффузионной стадии незначительно. Предполагается, что реакция между адсорбатом и функциональными группами адсорбента протекает строго стехиометрично, и один ион металла занимает одно сорбционное положение.

Таблица 8 – Значения коэффициентов диффузии и коэффициентов корреляции кинетических кривых

		Вклад диффузионной стадии процесса				Кинетические модели сорбции			
						Псевдо-первого порядка	Псевдо-второго порядка		
		D ₁ , см ² /с	R ² ₁	D ₂ , см ² /с	R ² ₁		R ² _{PSI}	R ² _{PSII}	τ _{1/2} , мин.
Исходная концентрация ионов Pt(IV) ₂ , ммоль/дм ³									
0.1	ПСХМТ	2.04·10 ⁻¹⁰	0.998	1.17·10 ⁻⁹	0.994	0.437	0.999	0.56	0.41
	АППС	2.32·10 ⁻⁹	0.997	2.52·10 ⁻¹⁰	0.989	0.526	0.999	0.34	0.49
	НМПС	2.21·10 ⁻⁹	0.998	2.41·10 ⁻¹⁰	0.991	0.509	0.998	0.31	0.51
0.2	ПСХМТ	2.92·10 ⁻¹⁰	0.993	1.07·10 ⁻⁹	0.952	0.626	0.999	0.87	0.53
	АППС	2.65·10 ⁻⁹	0.998	2.31·10 ⁻¹⁰	0.987	0.658	0.999	0.49	0.65

		Вклад диффузионной стадии процесса				Кинетические модели сорбции			
						Псевдо-первого порядка	Псевдо-второго порядка		
		$D_1, \text{см}^2/\text{с}$	R^2_1	$D_2, \text{см}^2/\text{с}$	R^2_1	R^2_{PSI}	R^2_{PSII}	$\tau_{1/2}, \text{мин.}$	$h, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
	НМПС	$2.58 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.24 \cdot 10^{-10}$	0.993	0.754	0.998	0.40	0.68
0.5	ПСХМТ	$3.77 \cdot 10^{-10}$	0.999	$9.83 \cdot 10^{-10}$	0.953	0.392	0.999	0.78	1.36
	АППС	$3.25 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.04 \cdot 10^{-10}$	0.984	0.421	0.999	0.39	1.45
	НМПС	$3.17 \cdot 10^{-9}$	0.998	$1.96 \cdot 10^{-10}$	0.986	0.425	0.999	0.35	1.49
<i>Диаметр зерен сорбента, мм</i>									
0.071	ПСХМТ	$3.27 \cdot 10^{-10}$	0.993	$9.97 \cdot 10^{-10}$	0.952	0.782	0.999	4.49	0.10
	АППС	$2.65 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.31 \cdot 10^{-10}$	0.996	0.765	0.997	2.15	0.21
	НМПС	$2.61 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.24 \cdot 10^{-10}$	0.996	0.786	0.998	2.13	0.22
0.071-0.100	ПСХМТ	$2.68 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.40 \cdot 10^{-10}$	0.985	0.568	0.999	4.68	0.06
	АППС	$2.65 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.37 \cdot 10^{-10}$	0.991	0.458	0.999	2.22	0.14
	НМПС	$2.61 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.31 \cdot 10^{-10}$	0.996	0.500	0.999	2.20	0.16
0.100-0.125	ПСХМТ	$2.69 \cdot 10^{-9}$	0.997	$2.52 \cdot 10^{-10}$	0.994	0.725	0.998	4.75	0.03
	АППС	$2.67 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.44 \cdot 10^{-10}$	0.995	0.745	0.999	2.35	0.10
	НМПС	$2.64 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.34 \cdot 10^{-10}$	0.994	0.689	0.999	2.39	0.08
<i>Скорость перемешивания, кол./мин.</i>									
112	ПСХМТ	$1.97 \cdot 10^{-9}$	0.996	$2.29 \cdot 10^{-10}$	0.996	0.561	0.999	5.03	0.02
	АППС	$1.95 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.24 \cdot 10^{-10}$	0.994	0.525	0.997	3.89	0.05
	НМПС	$1.91 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.18 \cdot 10^{-10}$	0.997	0.514	0.998	3.87	0.06
138	ПСХМТ	$2.14 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.32 \cdot 10^{-10}$	0.998	0.428	0.999	4.89	0.04
	АППС	$2.13 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.29 \cdot 10^{-10}$	0.993	0.498	0.999	3.78	0.08
	НМПС	$2.10 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.19 \cdot 10^{-10}$	0.998	0.621	0.999	3.68	0.09
154	ПСХМТ	$2.32 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.33 \cdot 10^{-10}$	0.994	0.624	0.998	4.76	0.06
	АППС	$2.29 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.27 \cdot 10^{-10}$	0.995	0.658	0.999	3.58	0.10
	НМПС	$2.27 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.22 \cdot 10^{-10}$	0.996	0.546	0.999	3.56	0.11
168	ПСХМТ	$2.54 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.36 \cdot 10^{-10}$	0.996	0.568	0.999	4.56	0.08
	АППС	$2.52 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.34 \cdot 10^{-10}$	0.998	0.786	0.999	3.45	0.12
	НМПС	$2.48 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.29 \cdot 10^{-10}$	0.992	0.654	0.999	3.39	0.13
200	ПСХМТ	$3.27 \cdot 10^{-10}$	0.993	$9.97 \cdot 10^{-10}$	0.952	0.782	0.999	4.49	0.10
	АППС	$2.66 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.31 \cdot 10^{-10}$	0.987	0.726	0.998	3.25	0.16
	НМПС	$2.61 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.28 \cdot 10^{-10}$	0.998	0.689	0.999	3.21	0.21
<i>Температура сорбционного раствора, °C</i>									
25	ПСХМТ	$3.27 \cdot 10^{-10}$	0.993	$9.97 \cdot 10^{-10}$	0.952	0.782	0.998	4.49	0.10
	АППС	$2.61 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.24 \cdot 10^{-10}$	0.994	0.658	0.999	2.65	0.16
	НМПС	$2.51 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.18 \cdot 10^{-10}$	0.997	0.265	0.999	2.59	0.21
30	ПСХМТ	$3.41 \cdot 10^{-10}$	0.949	$1.39 \cdot 10^{-9}$	0.958	0.700	0.999	1.21	0.37
	АППС	$2.64 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.29 \cdot 10^{-10}$	0.993	0.658	0.999	0.62	0.45
	НМПС	$2.48 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.19 \cdot 10^{-10}$	0.998	0.568	0.999	0.56	0.48
35	ПСХМТ	$6.06 \cdot 10^{-10}$	0.940	$1.95 \cdot 10^{-9}$	0.973	0.604	0.999	0.69	0.68
	АППС	$2.73 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.27 \cdot 10^{-10}$	0.995	0.658	0.998	0.35	0.85
	НМПС	$2.62 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.22 \cdot 10^{-10}$	0.996	0.642	0.999	0.29	0.91
40	ПСХМТ	$8.33 \cdot 10^{-10}$	0.944	$2.75 \cdot 10^{-9}$	0.994	0.714	0.999	0.73	0.67
	АППС	$2.91 \cdot 10^{-9}$	0.998	$2.34 \cdot 10^{-10}$	0.998	0.725	0.998	0.30	0.98
	НМПС	$2.82 \cdot 10^{-9}$	0.999	$2.29 \cdot 10^{-10}$	0.992	0.765	0.989	0.26	0.101

Влияние размера частиц на кинетику процесса

Сорбируемость платины на всех сорбентах с уменьшением среднего размера зерен несколько увеличивается, что, очевидно, является следствием роста площади поверхности поглотителя, который приводит к появлению большего количества активных сорбционных центров на поверхности сорбента. Таким образом, предпочтительным в аналитических целях представляется применение мелкозернистых фракций сорбента

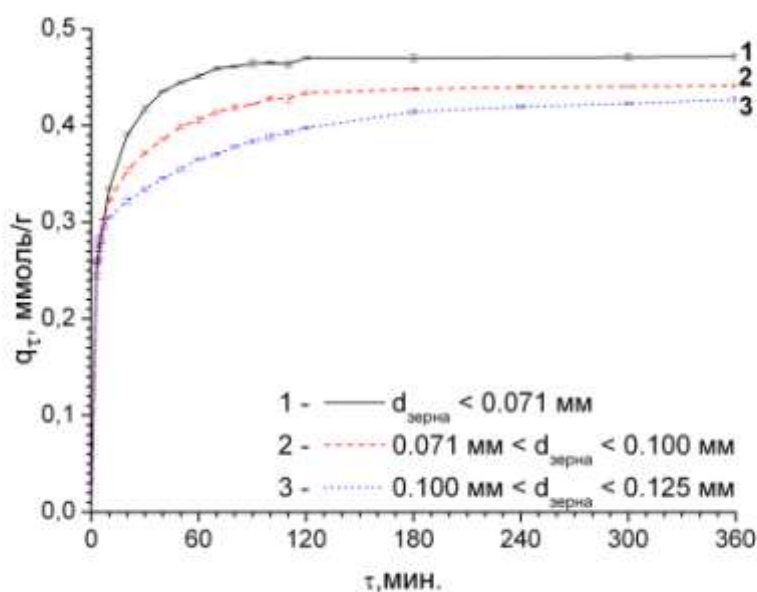


Рисунок 12 – Интегральные кинетические кривые ПСХМТ при различных размерах зерен сорбента. $C_{\text{Pг}}^0 = 0.2$ ммоль/дм³; $g_{\text{сорб.}} = 20$ мг; $T = 25^\circ\text{C}$

С уменьшением диаметра зерен скорость поглощения ионов возрастает (рисунок 12). Это объясняется тем, что ионы распределяются в процессе сорбции в массе зерна неравномерно, и в объеме зерна наблюдается диффузионное распределение ионов с градиентом концентрации по радиусу зерна. По мере уменьшения размера зерен протекает все более полный ионный обмен.

Вычисленные коэффициенты внутризерновой диффузии (таблица 8) для всех сорбентов не зависят линейно от диаметра частиц, что, согласно [63], не позволяет определить гелевую кинетику как лимитирующую стадию процесса. Сорбция на всех исследуемых полисилоксанах адекватно описывается моделью псевдо-второго порядка (таблица 8).

Влияние скорости перемешивания на кинетику процесса

Из четырех стадий, влияющих на время достижения равновесия в системах сорбент-сорбат, три имеют диффузионную природу. Принято считать [64], что интенсивное перемешивание сорбционного раствора практически нивелирует роль внешнего

массопереноса ионов из объема раствора к поверхности зерна сорбента, что позволяет на практике исключить эту стадию из рассмотрения кинетических зависимостей.

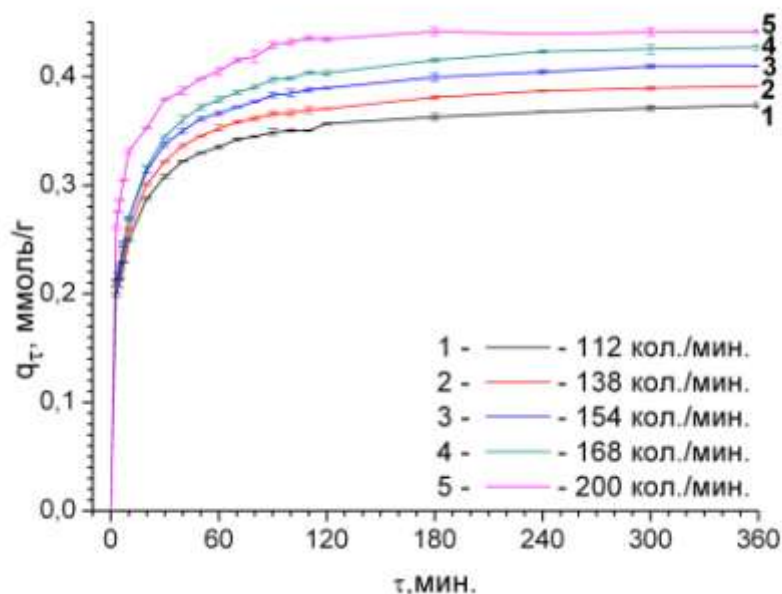


Рисунок 13 – Интегральные кинетические кривые ПСХМТ при различных скоростях перемешивания сорбционного раствора.

$C_{\text{Pт}}^0=0.2$ ммоль/дм³; $0.071 \text{ мм} < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}$; $g_{\text{сорб.}}=20$ мг; $T=25^\circ\text{C}$

С другой стороны, изучение этих зависимостей при различных скоростях перемешивания, как показано в теоретической части работы, позволяет оценить вклад стадии диффузии (гелевой и пленочной) в кинетику процесса. Как видно из рисунка 13, ход зависимостей с изменением скорости перемешивания меняется незначительно и выражается в увеличении количества сорбированного металла с повышением интенсивности перемешивания раствора. При этом отмечается некоторое увеличение коэффициента внешней пленочной диффузии (таблица 8), что связано с уменьшением толщины нернстовского слоя вокруг зерна сорбента. Коэффициенты гелевой диффузии остаются практически неизменными.

Влияние температуры на кинетику процесса сорбции

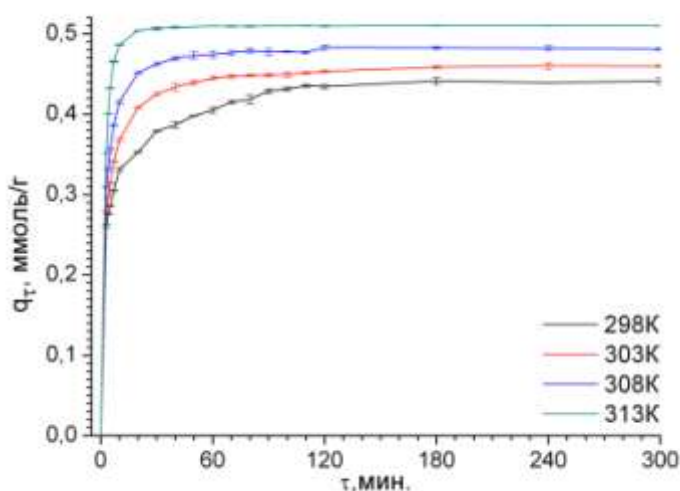


Рисунок 14 - Интегральные кинетические кривые ПСХМТ при различных температурах реакционной среды.

Кинетические зависимости, полученные для ПСХМТ при различных температурах, представлены на рисунке 14.

Рост температуры для всех сорбентов приводит к увеличению коэффициентов диффузии D_1 и D_2 (таблица 8), хотя изменение величин коэффициентов происходит в пределах одного порядка. Данный факт указывает на то, что повышение температуры за счет увеличения кинетической энергии частиц сорбата ускоряет диффузию через границу пленки и границу зерна ионита. Кроме того, данное явление подтверждает эндотермическую природу сорбционного процесса, о чем свидетельствуют и значения энергий активации, рассчитанные путем регрессионного анализа из графических зависимостей $\ln D = f(1/T)$ (рисунок 15).

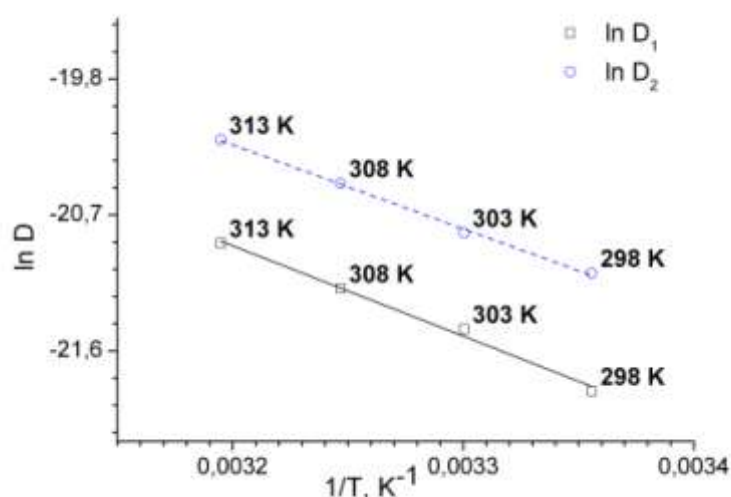


Рисунок 15 – Температурные зависимости коэффициента диффузии платины(IV) в порах сорбента.

В случае ПСХМТ и АППС они превышают величину 25-30 кДж/моль (таблица 9), а для НМПС лежат близко к данному диапазону. Высокие значения энергии активации характерны для сорбционных процессов, протекающих в кинетическом режиме [65]. При этом энергия активации в случае ПСХМТ существенно выше, чем для АППС и НМПС. Данный ряд уменьшения энергии активации, справедливый как для малых, так и для больших времен сорбции, свидетельствует о повышении роли диффузии, с одной стороны, при падении сродства к донорным атомам функциональных групп (платиноиды являются слабыми кислотами Льюиса и проявляют большее сродство к атому серы, нежели к атому азота), и с другой стороны, при уменьшении концентрации привитых аминогрупп (т.е. при переходе к немодифицированному сорбенту).

Таблица 9 - Энергия активации сорбционного процесса при взаимодействии ионов платины (IV) с полисилоксанами.

Сорбент	Энергия активации, кДж/моль
НМПС	24 ± 3
АППС	28 ± 4
ПСХМТ	54 ± 6

Значения коэффициентов корреляции (таблица 8) показывают, что наиболее адекватно сорбция платины на изучаемых сорбентах описывается моделью псевдо-второго порядка.

Таким образом, для трех изученных сорбентов (сорбенты 4-6) оценено влияние различных параметров сорбционной среды (температуры, размера зерен сорбента, скорости перемешивания раствора, исходной концентрации металла в растворе). Установлено, что повышение температуры приводит к ускорению эндотермического

сорбционного процесса. Найденные энергии активации (54, 28 и 24 кДж/моль для ПСХМТ, АППС и НМПС, соответственно) свидетельствуют о преобладающем вкладе стадии взаимодействия сорбата с функциональными группами сорбента. Рассчитанные коэффициенты диффузии, не укладывающиеся в приведенные в литературе диапазоны, подтверждают данное предположение.

Увеличение диаметра зерен сорбента от ~0,075 до ~0,113 мм незначительно снижает сорбируемость платины, а также скорость сорбционного процесса. Полученные зависимости свидетельствуют об отсутствии лимитирующего характера внутризерновой диффузии.

Скорость перемешивания раствора не оказывает влияния на скорость гелевой диффузии и незначительно ускоряет диффузию в пленке. Это означает, что пленочная диффузия вносит вклад в кинетику процесса, однако ни гелевая, ни пленочная кинетика не являются скоростьюопределяющими стадиями.

Увеличение исходной концентрации платины в сорбционном растворе ускоряет диффузию при малых временах сорбции (очевидно, за счет повышения градиента концентрации ионов на границе пленка-раствор и пленка-зерно сорбента), но не оказывает существенного влияния на диффузию в зерне сорбента.

Анализ всех кинетических экспериментальных кривых по уравнениям кинетических моделей однозначно выделяет модель псевдо-второго порядка как наиболее адекватно описывающую сорбционный процесс во всем временном интервале. Из уравнения модели во всех случаях рассчитаны время полусорбции и начальная скорость сорбции.

На основании экспериментальных данных установлено, что сорбция ионов платины (IV) на модифицированных полисилоксанах протекает в кинетическом режиме, на начальном этапе существенный вклад вносит стадия диффузии ионов в зерне сорбента. При переходе от серу- и азотсодержащего к аминированному сорбенту и далее к немодифицированному роль диффузии в кинетике сорбции возрастает. Это согласуется с теоретическими представлениями о механизме сорбции платины на модифицированных сорбентах: диффундируя в поры сорбента, ионы благородного металла участвуют в ионном обмене с протонированными аминогруппами, а затем координируются с донорными атомами азота и серы. При этом в процессе взаимодействия платины с тиокарбамидными группами происходит восстановление платины до двухвалентного состояния, что замедляет весь сорбционный процесс. Уменьшение концентрации привитых групп способствует ускорению сорбционного процесса за счет постепенного снижения влияния стадии взаимодействия ионов сорбата с привитыми группами сорбента.

Серусодержащие сорбенты обычно применяются для извлечения платины, однако во всех случаях приходится сталкиваться с одновременным присутствием в анализируемых объектах ионов многих других металлов. Поэтому далее рассмотрим селективность сорбентов 4-6 по отношению к ионам переходных металлов и платины.

Специфика сорбционных свойств сорбентов 4-6 наглядно проявляется на зависимостях коэффициентов распределения ионов тяжелых металлов и платины (IV) от pH раствора (рисунок 16).

В таблицах 10-12 приведены рассчитанные на основании данных рисунка 16 логарифмы коэффициентов распределения для различных ионов тяжелых металлов при извлечении из водных растворов при различных pH на сорбентах 4-6.

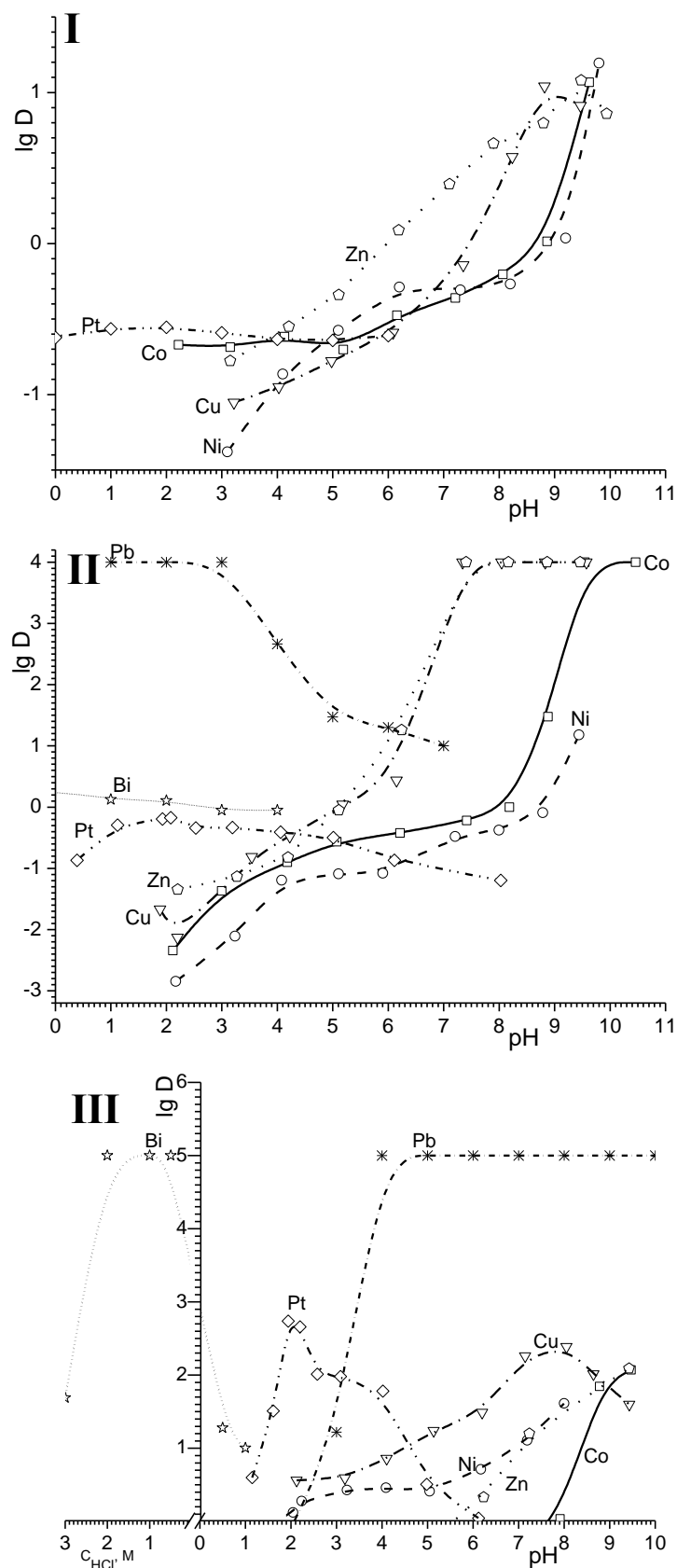


Рисунок 16 – Кислотно-основные зависимости коэффициентов распределения ионов металлов (сорбент 4-I) (сорбент 5-II) И (сорбент 6-III). $g_{\text{сорб}}=0.0200$ г; $0.100 < d_{\text{зерна}} < 0.075$ мм; $\tau = 2$ ч.

Таблица 10 – Логарифмы коэффициентов распределения ионов тяжелых металлов для немодифицированного полисилоксана в зависимости от pH раствора (сорбент 4)

НМПС (Сорбент 4)								
Me	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)	Bi(III)	Cd(II)	Pt(IV)
pH	2,22	3,10	3,15	3,22	1,00	-0,40	1,00	-0,30
R, %	17,59	4,00	14,29	8,13	15,70	20,08	11,90	19,93
lg D	-0,67	-1,38	-0,78	-1,05	-0,74	-0,60	-0,87	-0,60
pH	3,15	4,10	4,21	4,03	2,00	-0,22	1,98	0,00
R, %	17,06	12,00	21,96	10,09	7,00	39,78	13,25	19,23
lg D	-0,69	-0,87	-0,55	-0,95	-1,12	-0,18	-0,82	-0,62
pH	4,13	5,10	5,11	4,98	3,00	0,08	3,03	1,00
R, %	19,43	21,00	31,35	14,30	23,70	49,25	14,47	21,40
lg D	-0,62	-0,58	-0,34	-0,78	-0,51	-0,01	-0,77	-0,56
pH	5,19	6,20	6,19	6,09	4,00	0,38	4,04	2,00
R, %	16,54	34,00	55,03	20,46	71,80	68,13	15,68	21,81
lg D	-0,70	-0,29	0,09	-0,59	0,41	0,33	-0,73	-0,55
pH	6,16	7,30	7,11	7,35	5,00	1,00	5,03	3,00
R, %	25,09	33,00	71,16	41,87	96,90	56,86	18,46	20,40
lg D	-0,47	-0,31	0,39	-0,14	1,49	0,12	-0,65	-0,59
pH	7,21	8,20	7,90	8,24	6,00	2,00	6,03	4,00
R, %	30,36	35,00	82,14	78,93	92,70	54,02	26,71	18,82
lg D	-0,36	-0,27	0,66	0,57	1,10	0,07	-0,44	-0,63
pH	8,07	9,20	8,80	8,82	7,00	3,00	7,01	5,00
R, %	38,39	52,00	86,24	91,67	82,20	45,98	34,52	18,58
lg D	-0,21	0,03	0,80	1,04	0,67	-0,07	-0,28	-0,64
pH	8,87	9,80	9,48	9,47		4,00	8,00	6,00
R, %	50,76	94,00	92,33	89,09		45,41	78,62	19,70
lg D	0,01	1,19	1,08	0,91		-0,08	0,57	-0,61
pH	9,63		9,94				8,99	
R, %	92,10		87,83				94,40	
lg D	1,07		0,86				1,23	
pH							10,02	
R, %							96,77	
lg D							1,48	

Таблица 11 – Логарифмы коэффициентов распределения ионов тяжелых металлов для аминопропилполисилоксана в зависимости от pH раствора (сорбент 5)

АППС (Сорбент 5)								
Me	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)	Bi(III)	Cd(II)	Pt(IV)
pH	2,12	2,17	1,89	1,78	1,01	-0,48	1,00	0,39
R, %	0,45	0,14	2,10	-0,54	99,99	20,00	4,91	11,92
lg D	-2,34	-2,85	-1,67	--	4,00	-0,60	-1,29	-0,87
pH	3,00	3,24	2,20	2,21	2,01	-0,30	2,01	1,12
R, %	4,12	0,78	0,74	4,29	99,99	40,00	7,96	33,60
lg D	-1,37	-2,11	-2,13	-1,35	4,00	-0,18	-1,06	-0,30
pH	4,18	4,08	3,54	3,28	3,04	0,00	2,98	1,93
R, %	11,17	6,01	13,40	6,80	99,99	49,00	12,87	39,02
lg D	-0,90	-1,19	-0,81	-1,14	4,00	-0,02	-0,83	-0,19
pH	5,08	5,11	4,23	4,20	4,02	0,50	4,01	2,08
R, %	21,32	7,51	24,97	13,04	99,78	68,00	18,00	40,21
lg D	-0,57	-1,09	-0,48	-0,82	2,66	0,33	-0,66	-0,17
pH	6,22	5,90	5,18	5,11	5,00	1,00	4,98	2,53
R, %	27,38	7,67	52,48	46,96	96,75	57,00	29,57	31,35
lg D	-0,42	-1,08	0,04	-0,05	1,47	0,12	-0,38	-0,34
pH	7,42	7,21	6,15	6,24	6,03	2,00	7,04	3,19
R, %	37,68	24,87	73,31	94,77	95,24	56,00	27,96	31,62
lg D	-0,22	-0,48	0,44	1,26	1,30	0,10	-0,41	-0,34
pH	8,19	8,00	7,34	7,41	7,01	3,00	8,01	4,06
R, %	49,94	29,55	99,99	99,99	90,91	47,00	76,92	28,05
lg D	0,00	-0,38	4,00	4,00	1,00	-0,05	0,52	-0,41
pH	8,88	8,79	8,05	8,17		4,00	8,99	5,01
R, %	96,76	44,76	99,99	99,99		47,00	94,13	24,08
lg D	1,47	-0,09	4,00	4,00		-0,05	1,20	-0,50
pH	9,55	9,44	8,83	8,87			10,04	6,11
R, %	99,99	93,82	99,99	99,99			97,60	11,92
lg D	4,00	1,18	4,00	4,00			1,61	-0,87
pH	10,46	10,46	9,58	9,46				8,03
R, %	99,99	98,81	99,99	99,99				5,97
lg D	4,00	1,92	4,00	4,00				-1,20

Таблица 12 – Логарифмы коэффициентов распределения ионов тяжелых металлов для полисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами, в зависимости от pH раствора (сорбент 6)

ПСХМТ (сорбент 6)								
Me	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)	Bi(III)	Cd(II)	Pt(IV)
pH	1,91	0,15	2,13	2,28	1,02	-0,48	2,12	-0,01
R, %	3,69	0,14	78,49	-0,64	5,93	98,00	4,23	69,77
lg D	-1,42	-2,85	0,56	--	-1,20	1,69	-1,36	0,36
pH	2,18	1,21	3,19	3,46	2,00	-0,30	3,09	1,15
R, %	7,22	40,80	79,71	1,37	42,56	99,99	5,28	79,92
lg D	-1,11	-0,16	0,59	-1,86	-0,13	5,00	-1,25	0,60
pH	3,12	2,05	4,10	4,15	2,98	0,00	5,21	1,61
R, %	9,76	56,97	87,88	7,71	94,34	99,99	14,09	97,00
lg D	-0,97	0,12	0,86	-1,08	1,22	5,00	-0,79	1,51
pH	4,07	2,24	5,14	5,11	3,99	0,50	7,01	1,94
R, %	6,23	65,53	94,55	38,00	99,99	95,00	49,08	99,82
lg D	-1,18	0,28	1,24	-0,21	5,00	1,28	-0,02	2,74
pH	5,11	3,23	6,20	6,23	4,97	1,00	7,99	2,20
R, %	15,40	72,90	96,87	68,20	99,99	91,00	72,94	99,78
lg D	-0,74	0,43	1,49	0,33	5,00	1,00	0,43	2,66
pH	6,05	4,09	7,15	7,24	5,98		9,01	2,58
R, %	18,64	74,32	99,46	94,06	99,99		88,73	99,04
lg D	-0,64	0,46	2,26	1,20	5,00		0,90	2,01
pH	6,90	5,05	8,05	8,03	6,99		10,06	3,09
R, %	26,11	72,06	99,59	99,80	99,99		96,13	98,96
lg D	-0,45	0,41	2,39	2,70	5,00		1,40	1,98
pH	7,91	6,17	8,65	8,75	7,97			4,02
R, %	52,06	83,71	99,05	99,90	99,99			98,38
lg D	0,04	0,71	2,02	3,00	5,00			1,78
pH	8,78	7,19	9,43	9,43	9,02			4,98
R, %	98,59	92,75	97,55	99,19	99,99			76,24
lg D	1,84	1,11	1,60	2,09	5,00			0,51
pH	9,47	8,00			9,96			6,12
R, %	99,15	97,62			99,99			52,57
lg D	2,07	1,61			5,00			0,04
pH		8,86						
R, %		99,80						
lg D		2,70						
pH		9,24						
R, %		99,80						
lg D		2,70						

Дальнейшим шагом был расчет коэффициентов селективности для парного разделения изученных ионов металлов в смесях.

Таблица 13 – Логарифмы коэффициентов селективности ионов тяжелых металлов для немодифицированного полисилоксана в зависимости от pH раствора (сорбент 4)

		pH _{опт.}	Ион А							
			Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)	Bi(III)	Cd(II)	Pt(IV)
			lg K _{B/A}							
Ион В	Co(II)	9,63		0,16	0,10	0,16	-	-	-0,32	-
	Ni(II)	9,80	-		0,32	-	-	-	-0,25	-
	Cu(II)	9,48	0,19	0,47		0,16	-	-	-0,25	-
	Zn(II)	8,82	1,04	1,04	0,23		-	-	-0,03	-
	Pb(II)	5,00	2,16	2,09	1,83	2,27		-	2,14	2,13
	Bi(III)	0,38	-	-	-	-	-		-	0,93
	Cd(II)	8,99	0,94	1,16	0,34	0,26	-	-		-
		10,02	-	-	0,62	-	-	-		-
	Pt(IV)	-0,30	-	-	-	-	-	0,00	-	
		0,00	-	-	-	-	-	-0,62	-	
		1,00	-	-	-	-	0,18	-0,68	0,31	
		2,00	0,12	-	-	-	0,57	-0,62	0,27	
		3,00	0,09	0,82	0,19	0,46	-0,08	-0,52	0,18	
		4,00	0,02	0,29	-0,03	0,32	-1,04	-0,55	0,10	
		5,00	0,02	-0,02	-0,29	0,14	-2,13	-	0,01	
		6,00	-0,10	-0,26	-0,63	-0,02	-1,71	-	-0,17	

Таблица 14 – Логарифмы коэффициентов селективности ионов тяжелых металлов для аминопропилполисилоксана в зависимости от pH раствора (сорбент 5)

		pH _{опт.}	Ион А							
			Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)	Bi(III)	Cd(II)	Pt(IV)
			lg K _{B/A}							
Ион В	Co(II)	9,55		2,82	0,00	0,00	-	-	2,58	-
		10,46		2,08	-	-	-	-	-	-
	Ni(II)	10,46	-2,08		-	-	-	-	-	-
	Cu(II)	7,34	4,24	4,50		0,00	3,02	-	4,03	5,07
		8,05	4,03	4,34		0,00	-	-	3,49	5,20
		8,83	2,53	4,07		0,00	-	-	2,92	-
		9,58	0,00	2,82		0,00	-	-	2,59	-
	Zn(II)	7,41	4,22	4,47	0,00		-	-	3,99	5,08
		8,17	3,99	4,29	0,00		-	-	3,37	5,19
		8,87	2,53	3,79	0,00		-	-	2,89	-
		9,46	0,00	2,82	0,00		-	-	-	-
	Pb(II)	1,01	-	-	-	-		3,88	-	4,44
		2,01	6,34	6,85	5,87	5,36		3,90	5,06	4,18
		3,04	5,37	6,19	5,29	5,18		4,05	4,81	4,34
	Bi(III)	0,50	-	-	-	-	-		-	1,20
	Cd(II)	10,04	-2,39	0,01	-	-	-	-		-
	Pt(IV)	1,93	2,15	2,66	1,80	-	-4,19	-0,28	0,87	
		2,08	2,17	2,68	2,00	-	-4,17	-0,25	0,84	

Таблица 15 – Логарифмы коэффициентов селективности ионов тяжелых металлов для полисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами, в зависимости от pH раствора (сорбент 6)

		pH _{опт.}	Ион А							
			Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)	Bi(III)	Cd(II)	Pt(IV)
			lg K _{B/A}							
Ион В	Co(II)	9,47		- 0,63	0,47	-0,02	-1,93	-	0,95	-
	Ni(II)	8,86	0,95		0,80	0,80	-2,30	-	1,86	-
		9,24	0,68		0,98	0,68	-2,30	-	1,68	-
	Cu(II)	8,05	1,93	0,66		-0,31	-2,57	-	1,96	-
	Zn(II)	8,75	1,48	0,45	1,05		-2,00	-	2,20	-
	Pb(II)	3,99	6,08	4,56	4,17	6,26		-	5,99	3,38
		5,01	5,84	4,56	3,84	5,35		-	5,77	4,50
		5,98	5,65	4,32	3,50	4,74		-	5,38	4,90
		6,99	5,37	3,95	2,92	4,04		-	5,00	-
		7,97	4,96	3,38	2,63	3,50		-	4,56	-
		9,02	3,11	2,30	3,20	3,05		-	4,11	-
		9,96	-	-	-	-		-	3,60	-
	Bi(III)	1-3 M HCl	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00		5,00	5,00
	Cd(II)	9,01	-0,98	- 1,80	-0,92	-1,71	-4,10	-		-
		10,06	-	-	-	-	-3,60	-		-
	Pt(IV)	1,94	4,16	2,65	2,16	-	2,89	-	4,10	
		2,20	3,82	2,43	2,10	-	2,49	-	4,00	

Сорбент **4** не селективен ни к одному из изученных ионов (рисунок 16^I, таблицы 10 и 13). Введение аминогрупп в структуру полисилоксана (сорбент **5**) приводит к получению очень эффективного сорбента для извлечения Pb(II) (коэффициент распределения для свинца достигает 4-х порядков (рисунок 16^{II}, таблицы 11 и 14); возможно также отделение Cu(II) и Zn(II) от Co(II) и Ni(II) при pH 7-10. Сорбент **6** (рисунок 16^{III}, таблицы 12 и 15) позволяет селективно извлекать Bi(III) (0.1–2 моль/дм³

HCl), Pt(IV) (pH=2) и Pb(II) (pH>3). Ионы двухвалентных Co, Ni, Cu и Zn сорбируются из щелочных растворов, коэффициент распределения для меди оказывается наибольшим, что позволяет выделять медь на фоне других 3d-металлов в отсутствие свинца.

2.1.4 Селективные свойства пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана

2.1.4.1 Кислотность среды как определяющий фактор селективности сорбента

Значение кислотности среды является одним из важнейших параметров при сорбционном извлечении ионов из раствора. Оно влияет как на форму, в которой находится в растворе исследуемый ион, так и на состояние ионогенных групп; следствием этого является возможность варьирования селективности сорбции и полноты извлечения вещества.

На данном этапе исследования наряду с пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном был опробован в качестве сорбента также пиридилметилированный аминопропилполисилоксан (сорбент 8). Различия в составе функциональных групп в этих сорбентах обуславливают образование различных циклов (пяти- и шестичленных) при хелатообразовании с ионами металлов на поверхности сорбента.

Для поддержания кислотности раствора на заданном уровне и предотвращения осаждения исследуемых ионов в виде гидроксидов и основных солей сорбция проводилась из буферных растворов. В литературе описано использование следующих буферных систем: ацетатная [66,67, 68, 69, 70], аммиачная, глицинатная и цитратная [67, 68]. Лучший результат авторами [68] был получен при использовании аммиачного раствора. В работе [70] исследована сорбция ионов 3d-переходных металлов модифицированными полисилоксанами из ацетатного, аммиачного и аммиачно-ацетатного буферных растворов. Высокая степень извлечения иона металла наблюдалась в аммиачном и аммиачно-ацетатном растворах. Принимая во внимание также более низкое оптимальное значение pH сорбции в аммиачно-ацетатном буферном растворе, именно в его пользу был сделан выбор в данной работе. Изучаемый интервал кислотности (4–8) выбран ввиду ограниченной гидролитической устойчивости материалов на основе оксида кремния [71], а также по причине того, что при pH<4 сорбция ионов переходных металлов незначительна. На рис. 17-18 представлены зависимости сорбции ионов тяжелых металлов от кислотности среды для исследуемых сорбентов.

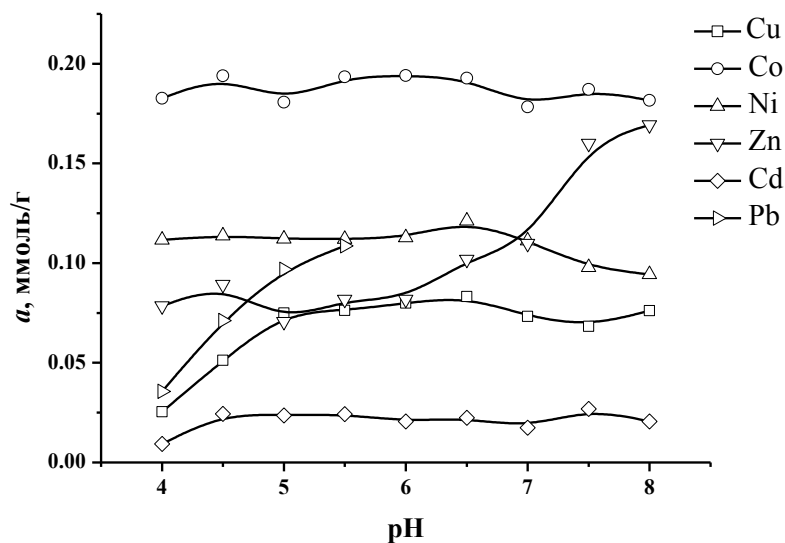


Рисунок 17 – Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом 8 в зависимости от pH. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. $C_{\text{исх Me(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $T=293$ К.

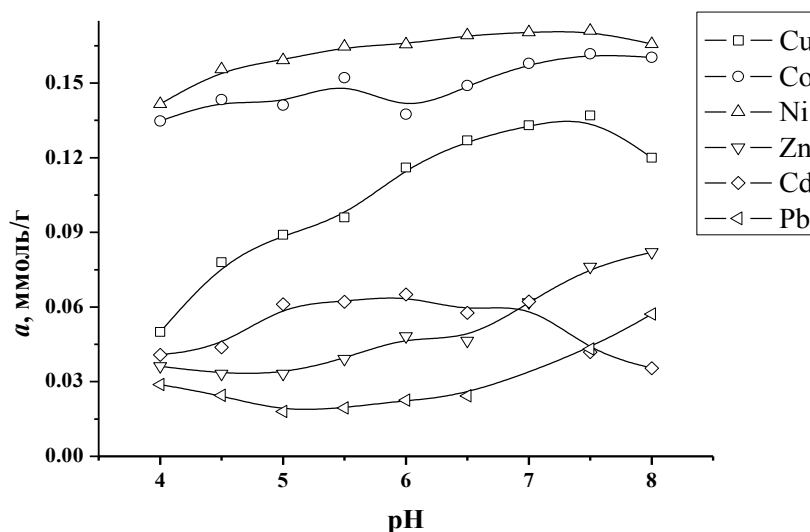


Рисунок 18 – Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом 7 в зависимости от pH. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. $C_{\text{исх Me(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $T=293$ К.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что извлечение ионов меди (II) исследуемыми сорбентами является максимальным в интервале pH=6.0-7.0 и pH=6.5-7.5 в случае ПМАППС и ПЭАППС соответственно. В наибольшей степени исследуемыми сорбентами извлекаются кобальт (II) и никель (II). При этом сорбция данных ионов практически не зависит от величины кислотности раствора. Извлечение ионов цинка (II) возрастает с увеличением значения pH раствора и достигает максимального значения при pH=8.0. Ионы кадмия (II) сорбируются ПМАППС в очень незначительной степени. ПЭАППС кадмий (II) максимально извлекается при pH=5.0-7.0.

Исследовать поглощение свинца (II) ПМАППС в указанном интервале кислотности не удалось вследствие образования при $pH \geq 6.0$ соответствующих гидроксидов. Извлечение свинца (II) ПЭАППС возрастает с увеличением pH.

2.1.4.2 Влияние природы буферного раствора на селективные свойства пиридилалкилированных аминопропилполисилоксанов

Одним из важнейших параметров при сорбционном извлечении ионов металлов хелатными сорбентами является природа буферного раствора, позволяющая варьировать селективность сорбции и полноту извлечения аналита.

Исследование влияния природы буферного раствора на селективность сорбции проводили методом ограниченного объема. В настоящей работе при этом использовались аммиачный, ацетатный и аммиачно-ацетатный буферные растворы. Такой выбор обусловлен тем, что в ряде работ при использовании перечисленных буферных систем наблюдалась наибольшая степень извлечения ионов тяжелых металлов полисилоксанами, чьи функциональные группы содержат донорные атомы азота [67,68] или азота и кислорода [70].

На рисунках 19 – 23 представлены зависимости сорбции ионов тяжелых металлов исследуемыми сорбентами от кислотности среды.

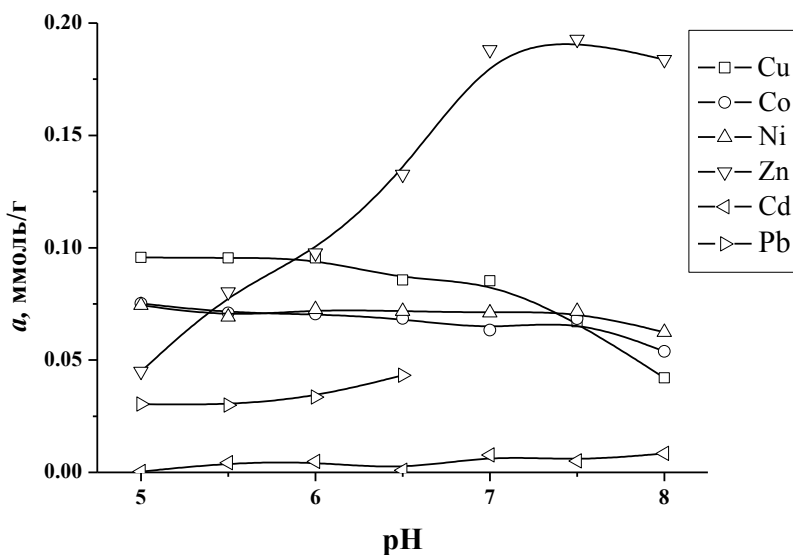


Рисунок 19 – Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом 8 при совместном присутствии в зависимости от pH. Аммиачный буферный раствор. $C_{исх\ Me(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $T = 293$ К.

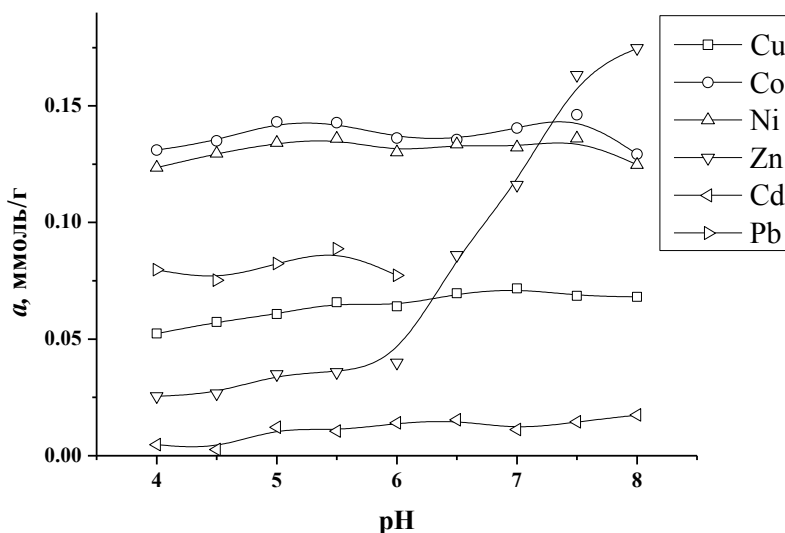


Рисунок 20 – Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом 8 при совместном присутствии в зависимости от pH. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. $C_{\text{исх Me(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $T = 293$ К.

При извлечении ионов тяжелых металлов из аммиачного буферного раствора наблюдаются зависимости, представленные на рисунке 19. В диапазоне pH=7.0-8.0 ПМАППС в значительной степени извлекаются ионы цинка (II). Ионы меди (II), никеля (II) и кобальта (II) сорбируются ПМАППС в несколько меньшей степени. При этом извлечение данных ионов слабо зависит от величины кислотности раствора. Сорбция кадмия (II) в этих условиях подавляется практически полностью. Извлечение свинца (II) в интервале pH=5.0-6.5 не превышает 0.045 ммоль/г.

При исследовании селективности исследуемого сорбента с использованием аммиачно-ацетатного буферного раствора наблюдается картина, отличная от предыдущей (рисунке 20). В интервале pH=4.0-7.0 ПМАППС преимущественно извлекаются ионы кобальта (II) и никеля (II). При этом сорбция данных ионов практически не зависит от величины кислотности раствора. Извлечение ионов цинка (II) возрастает с увеличением pH раствора и достигает максимального значения при pH=8.0. Сорбция ионов меди (II) ПМАППС не превышает 0.07 ммоль/г, свинца (II) (в интервале pH=4.0-6.0) – 0.09 ммоль/г. Ионы кадмия (II) извлекаются исследуемым полисилоксаном в незначительной степени.

Обобщая полученные результаты исследования, можно сделать вывод о том, что ПМАППС выступает как групповой сорбент при извлечении ионов кобальта (II) и никеля (II) из аммиачно-ацетатного буферного раствора в интервале pH 4.0-7.0. При извлечении ионов тяжелых металлов из аммиачного буферного раствора ПМАППС может быть

рекомендован либо для группового извлечения ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II) (pH=5.0-6.5), либо для преимущественного извлечения ионов цинка (II).

Результаты исследования влияния природы буферного раствора на селективность сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС представлены на рисунках 21 – 23.

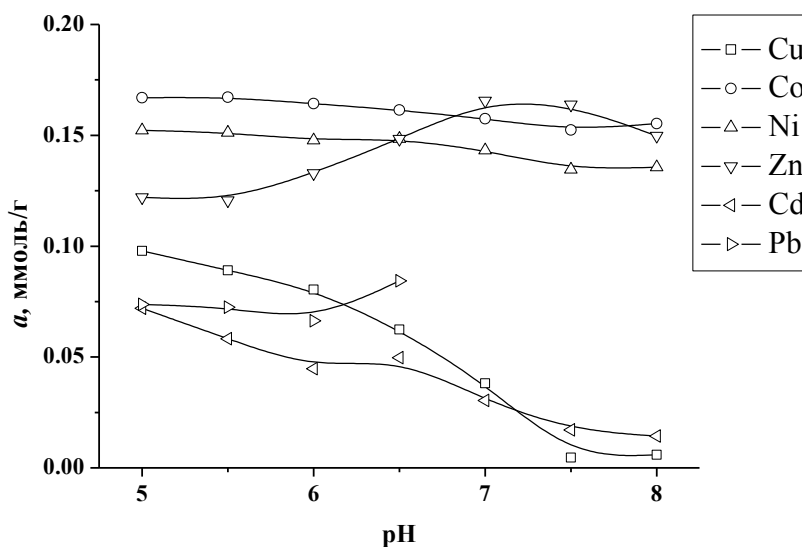


Рисунок 21 – Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом 8 при совместном присутствии в растворе в зависимости от pH. Аммиачный буферный раствор. $C_{исх} Me(II)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $T=293$ К.

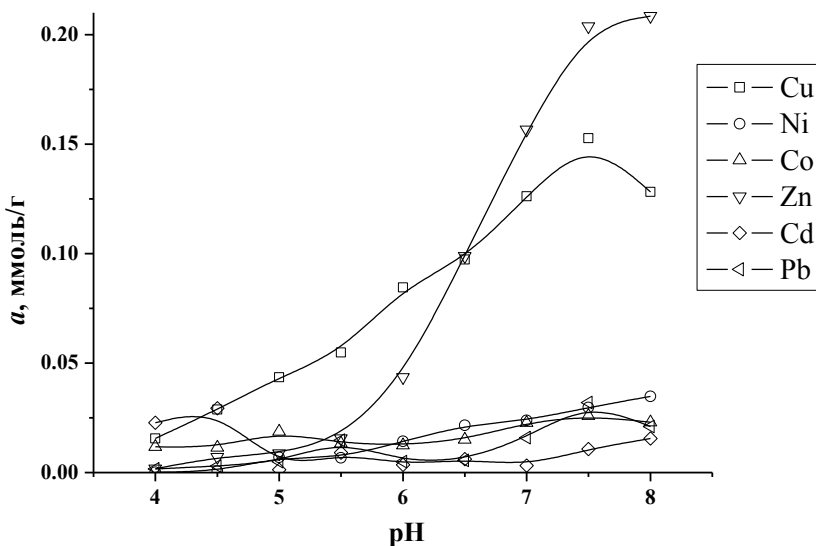


Рисунок 22 – Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом 7 при совместном присутствии в растворе в зависимости от pH. Ацетатный буферный раствор. $C_{исх} Me(II)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $T=293$ К.

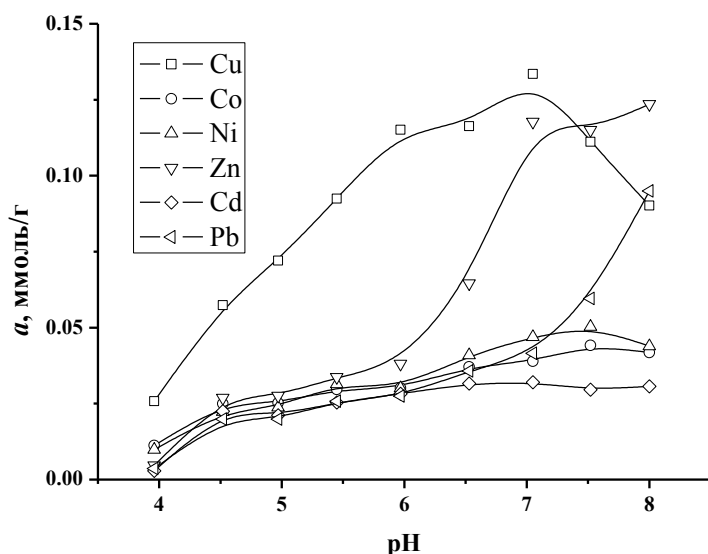


Рисунок 23 – Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом 7 при совместном присутствии в растворе в зависимости от pH. Аммиачно-ацетатный буферный раствор.

$C_{\text{исх Me(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. $T = 293$ К.

Из рисунка 21 видно, что из аммиачного буферного раствора ПЭАППС в широком диапазоне значений pH преимущественно извлекаются ионы кобальта (II) и никеля (II). Цинк (II) также сорбируется ПЭАППС в значительной степени, при этом его извлечение возрастает с увеличением pH среды и достигает максимального значения при pH=6.5-8.0. Извлечение свинца (II) не превышает 0.085 ммоль/г (pH=5.0-6.0). Сорбция ионов меди (II) и кадмия (II) уменьшается с увеличением кислотности раствора и является максимальной при pH=5.0.

При извлечении ионов тяжелых металлов из ацетатного буферного раствора наблюдается иное сорбционное поведение ПЭАППС по отношению к ионам тяжелых металлов (рисунок 22). В широком диапазоне значений pH исследуемым полисилоксаном селективно извлекаются медь(II) и цинк(II). Ионы цинка(II) сорбируются в значительной степени, начиная с pH=5.5. Медь(II) преимущественно извлекается ПЭАППС в широком диапазоне значений pH=4.5-8.0. Кривые извлечения данных ионов являются возрастающими: степень извлечения увеличивается с увеличением значения pH. Максимальное извлечение меди(II) наблюдается при pH=7.5, цинка(II) – при pH=8.0. При этом сорбция кобальта(II), никеля(II), кадмия(II) и свинца(II) весьма незначительна и во всем интервале значений pH=4.0-8.0 не превышает 0.03 ммоль/г.

ПЭАППС проявляет избирательность при извлечении ионов меди (II) из аммиачно-ацетатного буферного раствора в интервале pH=6.0-7.0 (рисунок 23). Кривая извлечения данного иона носит экстремальный характер с максимумом при pH=7.0. Наибольшее

мешающее действие при извлечении меди (II) оказывает цинк (II) в нейтральных и слабощелочных средах. Извлечение свинца (II) возрастает с увеличением pH раствора и достигает максимального значения при pH=8.0 ($\alpha=0.095$ ммоль/г). В значительно меньшей степени ПЭАППС извлекаются никель (II), кобальт (II), кадмий (II): сорбция данных ионов во всем интервале значений pH не превышает 0.05 ммоль/г.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о различном сорбционном поведении исследуемых сорбентов в зависимости от природы буферного раствора. Авторами ряда работ также получены результаты, указывающие на значительное влияние природы низкомолекулярных компонентов раствора на степень извлечения ионов металлов различными сорбентами при совместном [70] и индивидуальном [67,68,72] присутствии их в растворе. Согласно литературным данным [40], это объясняется образованием на поверхности сорбента смешанных комплексов с участием низкомолекулярных лигандов, характеризующихся различной устойчивостью. Таким образом, изменяя природу буферного раствора, можно управлять процессом селективной сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами.

При изучении зависимости сорбции Me (II) от pH было установлено, что ионы кобальта (II) и никеля (II) извлекаются ПЭАППС из аммиачно-ацетатного буферного раствора в большей степени, нежели ионы меди (II). Несмотря на это, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при одновременном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе в широком диапазоне pH=4.0-7.0 извлечение ионов меди (II) исследуемым сорбентом превышает извлечение каждого из ионов, присутствующих в растворе. Вероятно, данное обстоятельство связано с различной устойчивостью комплексов, образуемых металлами с функциональными группами сорбента.

Таким образом, обобщая результаты по изучению влияния природы буферного раствора на селективность ПЭАППС можно сделать следующие выводы. При сорбции ионов тяжелых металлов из ацетатного буферного раствора исследуемый сорбент может выступать как групповой для извлечения меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия и свинца (II) при pH=5.0-6.0. В более щелочных средах (pH=7.0-8.0) ПЭАППС преимущественно сорбирует ионы кобальта (II), никеля (II) и цинка (II). Исследуемый полисилоксан также может быть рекомендован для селективного извлечения меди (II) и цинка (II) (аммиачный (pH=6.5-8.0) или аммиачно-ацетатный буферный раствор (pH=7.0-8.0) или преимущественного извлечения меди (II) (аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH=6.0-6.5).

Сравнивая сорбционное поведение исследуемых полисилоксанов, можно отметить, что при одних и тех же условиях эксперимента оно является различным (рисунки 19 – 23).

Данное обстоятельство может быть связано с двумя аспектами: 1) выраженной бифункциональной природой ПМАППС, преобладанием в его составе функциональных аминогрупп; 2) различным размером хелатного цикла, предположительно образуемого 2-аминометилпиридиновыми (в случае ПМАППС) и 2-аминоэтилпиридиновыми (в случае ПЭАППС) функциональными группами с ионами металлов.

2.1.4.3 Прочность комплексов ионов металлов с функциональными группами пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана и его селективность

Важной особенностью хелатообразующих сорбентов является их способность образовывать прочные комплексы с ионами металлов. На комплексообразование в фазе сорбента большое влияние оказывают свойства матрицы, что в значительной степени затрудняет изучение и описание этих процессов. Поэтому, несмотря на то, что константы устойчивости комплексов металлов с функциональными группами хелатообразующих сорбентов являются одной из важнейших характеристик комплексообразования, данный процесс мало изучен [34].

Существующие методы расчета констант устойчивости ионитных комплексов основаны на определении изменений в растворе при контакте ионита с раствором соли металла и ионитного комплекса с раствором конкурирующих лигандов или катионов комплексообразователей [40]. Среди них известны сорбционный метод [40] и метод разрушения ионитного комплекса [40, 73]. Однако наиболее распространенным является потенциометрический метод [40,74,75,76,77,78], что вероятно, обусловлено универсальностью методики эксперимента. Именно этот метод использовался в настоящей работе для определения констант устойчивости комплексов, образуемых ионами металлов с ФАГ ПЭАППС.

Процесс комплексообразования ионов металла M с функциональными группами сорбента L в общем виде может быть выражен уравнением



Константа равновесия реакции (1) соответствует константе устойчивости комплексоната и может быть записана следующим образом

$$K_{уст} = \frac{ML_n}{M L^n}. \quad (2)$$

Нерастворимость сорбента и, соответственно, комплексоната позволяет определить концентрацию комплекса $[ML_n]$ и концентрацию незакомплексованных ионов металла $[M]$ в системе при равновесии.

Концентрация незакомплексованных функциональных групп $[L]$, находящихся в координационно активной форме, может быть определена из уравнения константы кислотной диссоциации:

$$\lg[L] = \lg[LH] + (\text{pH} - \text{p}K_a)/m, \quad (3)$$

где $[LH] = [L_{\text{общ}}] - [\text{NaOH}] - [H^+]$, $[\text{NaOH}]$ – концентрация добавленного раствора щелочи, ммоль/см³; $[H^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода в системе, ммоль/см³; m – коэффициент из уравнения Гендерсона – Гассельбаха [40].

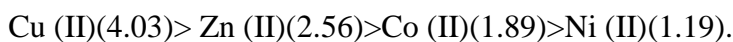
На основании полученных данных с применением формул (2) и (3) рассчитаны константы устойчивости соответствующих комплексов. Значения показателей устойчивости, определенные для каждой точки титрования, представлены в таблице 16.

Таблица 16 - Значения логарифмов констант устойчивости комплекса ФАГ ПЭАППС с ионами тяжелых металлов в каждой точке титрования

V _{HCl} , см ³	Cu (II)		Co (II)		Ni (II)		Zn (II)	
	pH	lgK _{уст}	pH	lgK _{уст}	pH	lgK _{уст}	pH	lgK _{уст}
0.5	6.26	4.85	6.64	3.25	7.23	3.58	6.34	3.98
1.0	6.06	4.03	6.49	2.53	6.62	2.46	6.19	3.30
1.5	5.65	3.05	6.19	1.89	6.34	1.98	6.04	2.56
2.0	5.36	2.09	6.43	1.76	5.91	1.36	5.29	1.61
2.5	5.58	1.90	5.70	1.00	5.95	1.19	5.40	1.38
3.0	4.94	1.12	5.49	0.68	5.39	0.58	5.19	0.80
3.5	4.72	0.68	5.11	-0.04	5.16	0.31	4.92	0.24
4.0	4.59	0.21	5.03	-0.03	4.85	-0.08	4.64	-0.42
4.5	4.36	-0.28	4.73	-0.11	4.69	-0.29	4.39	-0.86
5.0	3.93	-1.70	4.54	-0.21	4.42	-0.51	4.13	-1.17

Из таблицы 16 видно, что на устойчивость комплекса ФАГ ПЭАППС с ионами тяжелых металлов значительно влияет величина pH: при увеличении кислотности среды устойчивость уменьшается. Полученные данные согласуются с данными изучения селективности ПЭАППС (ацетатный и аммиачно-ацетатный буферный раствор): ионы тяжелых металлов в гораздо большей степени извлекаются при pH 6.0-7.0, нежели при pH≈4.

По устойчивости комплексов, образуемых с ФАГ сорбента при pH≈6, ионы металлов можно расположить в следующей последовательности (в скобках указаны значения lgK_{уст} соответствующего комплекса):



Данный ряд можно сравнить с рядами селективности ПЭАППС, полученными в различных буферных растворах при pH=6.0:

Cu (II)>Zn (II)>Ni (II)≈Co (II) (ацетатный буферный раствор);

Co (II)>Ni (II)>Zn (II)>Cu (II) (аммиачный буферный раствор);

Cu (II)>Co (II)>Zn (II)>Ni (II) (аммиачно-ацетатный буферный раствор).

Таким образом, ряд устойчивости ионитных комплексов ПЭАППС полностью совпадает с рядом селективности, полученном в ацетатном буферном растворе, и несколько отличается от ряда в аммиачно-ацетатном растворе. Следует отметить, что при определении констант устойчивости ионитных комплексов в титруемом растворе отсутствуют низкомолекулярные лиганды. А в случае взаимодействия иона металла с функциональными группами сорбента в присутствии буферного раствора вероятно образование смешаннолигандных комплексов. Данное обстоятельство объясняет различие между рядом устойчивости ионитных комплексов ПЭАППС и рядом селективности в аммиачном буферном растворе.

В литературе отмечается [40], что, как правило, ряды сродства (селективности), характеризующие прочность комплексов, образующихся в фазе сорбента, находятся в соответствии с рядами прочности соединений, полученных при взаимодействии металлов с соответствующими мономерными лигандами. Провести соответствующее сравнение устойчивости комплексов, образуемых ФАГ ПЭАППС и его мономерным аналогом с ионами металлов не удалось: несмотря на наличие в литературе информации о синтезе, структуре и свойствах 2-аминоэтилпиридина [79,80,81,82,83], информация об устойчивости образуемых им комплексов с ионами тяжелых металлов отсутствует.

Основное исходное предположение всех методов определения констант устойчивости ионитных комплексов – при достижении равновесия концентрация растворимых компонентов системы в полимере и в растворе одинакова. Однако правомерность такого постулирования экспериментально не доказана. Поэтому константы устойчивости ионитных комплексов, полученные любым из известных методов, нельзя считать истинными [40]. Однако и они дают весьма ценную информацию о селективности ионитов по отношению к компонентам раствора и позволяют оценить влияние различных факторов на процесс комплексообразования с участием ионитов.

Как отмечалось выше, при исследовании комплексообразования в фазе полисилоксана необходимо учитывать, что процессы взаимодействия ионов металлов с хелатообразующими сорбентами довольно сложны. В приповерхностном слое сорбента аномально велики локальные концентрации реагентов, неоднородно их распределение по его поверхности и объему, возможны такие феномены, как, например, латеральное

взаимодействие привитых реагентов; искажение координационной сферы закрепленных металлокомплексов; влияние электростатического потенциала поверхности, химической природы и концентрации электролитов в жидкой фазе на поверхностные реакции; образование не одного, а нескольких типов поверхностных комплексов [84]. Учет особенностей химических реакций в адсорбционном слое по сравнению с реакциями в гомогенных растворах приводит к тем или иным содержательным физико-химическим моделям хемосорбции. В настоящей работе для расчета констант устойчивости комплексов, образуемых ионами меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) с функциональными группами ПЭАППС использовалась модель химических реакций [94]. Главный постулат модели – устойчивость закрепленных комплексов определяется только их составом и не зависит от степени заполнения поверхности.

Если на поверхности сорбента происходит реакция



то в модели химических реакций концентрационную константу $K_{уст}$ устойчивости закрепленного комплекса $\overline{M_m Q_q}$ записывают как

$$K_{уст} = \frac{[\overline{M_m Q_q}]}{[M]^m \cdot [Q]^q}, \quad (5)$$

где $[M]$ – концентрация ионов металла в растворе, $[\bar{Q}]$ – концентрация координационно-активных групп сорбента, $[\overline{M_m Q_q}]$ – концентрация комплексов в поверхностном слое, m и q – параметры, учитывающие стехиометрию протекающей реакции.

Уравнение (5) по форме аналогично выражениям для констант устойчивости комплексов в растворах. Это большое достоинство модели, гарантирующее применимость для ее параметрической идентификации всего арсенала средств, развитого для исследования равновесий в растворах или экстракционных системах [84].

В литературе [74-78] описаны комплексы мономерного аналога ПЭАППС – 2-(2-аминоэтил)пиридина – с ионами тяжелых металлов. В большинстве случаев [79-83] образуются комплексы состава 1:2 (металл:лиганд). Учитывая, что эти комплексы были получены в избытке комплексообразователя, а также то, что в фазе полисилоксана координация 1:2 сложно реализуема, нами введено допущение, что комплексообразование

между ионом тяжелого металла и функциональными группами сорбента происходит в соотношении 1:1.

Оценку констант устойчивости комплексов, образуемых тяжелыми металлами с функциональными 2-аминоэтилпиридиновыми группами вели по экспериментальным точкам изотерм сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС, полученных ранее [79,80,], с использованием программы CLINP 2.1 [73]. Данная программа использовалась некоторыми исследователями для определения устойчивости комплексов, образуемых в фазе различных сорбентов [85,86,87,88], в том числе функционализированных полисилоксанов [89]. Результаты расчета констант устойчивости комплексов, образуемых ФАГ ПЭАППС с ионами тяжелых металлов, представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Константы устойчивости комплексов ионов тяжелых металлов, образующихся на поверхности ПЭАППС

Ион металла	$\lg K_{\text{уст}}$
Cu(II)	2.27
Ni(II)	2.06
Co(II)	1.89
Zn(II)	2.06
Cd(II)	1.53

Относительно невысокое значение констант устойчивости ионитных комплексов может быть связано с тем, что используемая модель не является оптимальной для описания равновесий в системе «ПЭАППС – ион металла».

По устойчивости образуемых на поверхности ПЭАППС комплексов ионы тяжелых металлов располагаются в следующей последовательности: Cu (II)>Zn (II)≈Ni (II)>Co (II)>Cd (II). Данный ряд несколько отличается от ряда, полученного при потенциометрическом титровании сорбента: Cu (II)>Zn (II)>Co (II)>Ni (II). Необходимо отметить, что при определении констант устойчивости комплексов с использованием программы CLINP 2.1 используются экспериментальные точки изотерм, полученных в аммиачно-ацетатном буферном растворе при pH=6.5. Поэтому можно предположить, что рассчитанные таким образом константы характеризуют устойчивость смешаннолигандных комплексов, образуемых в фазе сорбента.

Таким образом, определенные в настоящей работе значения констант устойчивости комплексов ионов тяжелых металлов с функциональными группами ПЭАППС подтверждают факт относительно высокого сродства данного сорбента по отношению к ионам меди (II) и цинка (II).

2.2 Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и экспериментальных исследований. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем

При рассмотрении вопросов изучения селективных свойств изучаемых сорбентов в разделе 2.1 во многих случаях уже было проведено сопоставление полученных результатов с современными литературными данными, и подчеркивалась новизна полученных данных.

Впервые нами синтезированы сорбенты на полимерной матрице, содержащие функциональные группы иминодипропионовой кислоты (N-(2-карбоксиэтил)аминополистирол (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирол (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламин (сорбент 3), селективные к отдельным ионам переходных металлов, в частности, к ионам меди(II). Проведена всесторонняя аттестация новых сорбентов методами элементного анализа, ИК спектроскопии. Изучены кислотно-основные свойства функциональных групп, впервые определены их константы кислотной ионизации и предложены схемы кислотно-основных равновесий. Изучено влияние природы буферного раствора на сорбцию ионов переходных металлов. Определены оптимальные условия сорбции ионов. На основании изотерм сорбции определены величины COE сорбентов по ионам переходных металлов. Изучены кинетические свойства сорбентов. На основании коэффициентов селективности и изотерм сорбции сформированы ряды селективности для ионов переходных металлов.

Одним из основных достижений экспериментальных исследований является определение коэффициентов селективности для сорбции ионов переходных металлов из растворов при их совместном присутствии (так называемая конкурентная сорбция). Определена степень взаимного влияния ионов при сорбции из смешанных растворов.

Полученные нами коэффициенты распределения сопоставимы по величине с данными для лучших образцов сорбентов с иминодиацетатными группами, производимых в промышленных масштабах [41,42,58,59]. Коэффициенты распределения для растворов, содержащих одновременно все исследуемые ионы при исходной концентрации 10^{-4} моль/л имеют величины порядка $1.5 - 2.0 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ для меди на сорбентах 1 и 2 и порядка $1 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ на сорбенте 3. Определение коэффициента распределения для иона меди(II) из ее индивидуального раствора при концентрации 10^{-4} моль/л и $\text{pH}=7$ дает величину $1,3 \cdot 10^6$ мл/г. Это значение выше, чем литературные данные по сорбенту пол-ДЭТАТА, цитируемому в современной литературе в качестве одного из наиболее перспективных сорбентов для выделения ионов переходных металлов из водных растворов [58,59,60].

Впервые золь-гель-методом нами получены полисилоксаны, модифицированные тиомочевинными группами. До наших работ тиомочевинные группы использовались только для модифицирования поверхности готовых силикагелей[90,91,92].

Проведено комплексное исследование трех генетически связанных в цепочке синтеза сорбентов (немодифицированного полисилоксана (НМПС, сорбент 4), аминопропилполисилоксана (АППС, сорбент 5); аминопропилполисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами (ПСХМТ, сорбент 6). В этой цепочке каждый предыдущий сорбент является прекурсором для последующего и может вносить определенный вклад в свойства последнего. На основании изучения селективности этих материалов по отношению к ионам переходных металлов и платины установлено, что введение аминогрупп в структуру полисилоксана (сорбент 5) приводит к получению очень эффективного сорбента для извлечения Pb(II) (коэффициент распределения для свинца достигает 4-х порядков); возможно также отделение Cu(II) и Zn(II) от Co(II) и Ni(II) при pH 7-10. Сорбент 6 позволяет селективно извлекать Bi(III) (0.1–2 моль/дм³ HCl), Pt(IV) (pH=2) и Pb(II) (pH>3). Ионы двухвалентных Co, Ni, Cu и Zn сорбируются из щелочных растворов, коэффициент распределения для меди оказывается наибольшим, что позволяет выделять медь на фоне других 3d-металлов в отсутствие свинца.

Впервые по золь-гель технологии нами также получены пиридилалкилированные аминопропилполисилоксаны (сорбенты 7 и 8). Эти сорбенты имеют однородный состав по природе донорных атомов, поэтому должны обладать повышенным сродством к ионам металлов, склонным к образованию аммиачных комплексов. На основании изучения влияния кислотности раствора, природы буферного раствора на сорбцию ионов переходных металлов при совместном их присутствии в растворе сформированы ряды селективности. Установлено, что сорбенты обладают наибольшим сродством к ионами меди(II). В литературе подобные сорбенты не описаны, поэтому данная работа по их синтезу и изучению свойств является пионерской.

Пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан (сорбент 7) может быть рекомендован для селективного извлечения меди (II) и цинка (II) (аммиачный (pH=6.5-8.0) или аммиачно-ацетатный буферный раствор (pH=7.0-8.0) или преимущественного извлечения меди (II) (аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH=6.0-6.5).

На основании приведенных в этом разделе данных можно рекомендовать изученные сорбенты для опробования в процессах концентрирования и разделения ионов переходных металлов. Более подробно сопоставление полученных результатов с мировым научно-техническим уровнем будет проведено в разделе 3 настоящего отчета.

2.3 Испытание сорбентов в процессах разделения, концентрирования и выделения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов

2.3.1 Использование сорбентов на полимерной матрице для извлечения и разделения ионов переходных металлов

Время установления равновесия при совместном присутствии ионов переходных металлов в растворе для их количественного извлечения сорбентами 1 и 3 составляет не менее 48 часов (рисунок 24). В случае же сорбента 2 равновесие устанавливается за 2 – 2.5 часа (рисунок 25).

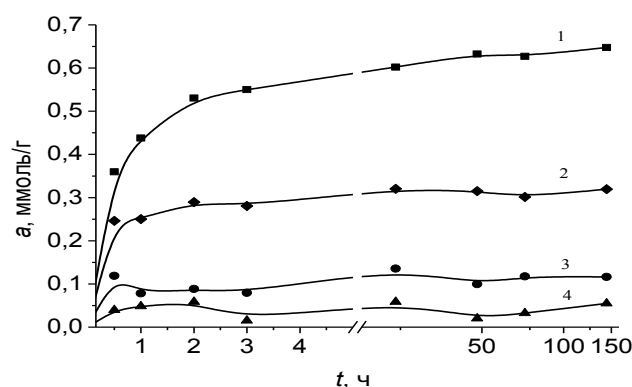


Рисунок 24 - Зависимость концентрации ионов переходных металлов от времени t в фазе сорбента 1 при периодическом перемешивании. $C_{Me}=1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH=6.80: 1 - ионы меди(II); 2 – ионы цинка(II); 3 – ионы никеля(II); 4 – ионы кобальта(II).

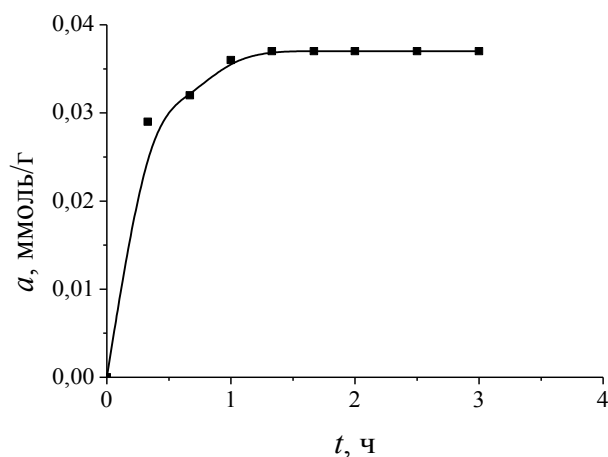


Рисунок 25 - Зависимость концентрации ионов меди(II) в фазе сорбента 2 от времени t при постоянном перемешивании. $C_{Cu^{2+}}=4.85 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

По литературным данным [4,40,93] время установления равновесия сорбции на хелатных сорбентах, производных иминодиуксусной кислоты, может составлять от 3 до 30 суток, что оказывается неудобным для решения некоторых аналитических задач. В последнее время для интенсификации процессов сорбции металлов применяют

микроволновое излучение (МВИ) [94]. Например, в работе [95] МВИ используют для интенсификации сорбции ионов благородных металлов на различных сорбентах.

Для интенсификации сорбции ионов переходных металлов на сорбентах 1 и 3 нами была использована микроволновая система закрытого типа MARS 5. Известно, что воздействие МВИ сопровождается нагревом. По результатам предварительного термогравиметрического анализа сорбентов установили, что до 100°C потеря массы незначительна и происходит вследствие наличия адсорбированной воды. Заметная убыль массы сорбентов начинается при температуре выше 120°C. Разложение сорбента 1 происходит при температуре 464.5°C, сорбента 3 – при 453°C. Для изучения влияния МВИ на скорость сорбции ионов переходных металлов были выбраны температуры 50 и 80°C.

Установлено, что под влиянием МВИ время сорбции для обоих сорбентов сократилось и составляет не более 50 минут, в которые входят следующие операции: сборка автоклавов, нагрев в течение 5 минут до необходимой температуры, выдержка при заданной температуре в течение 20 минут, охлаждение в течение 5 минут и отделение сорбента от раствора путем фильтрования (рисунок 26).

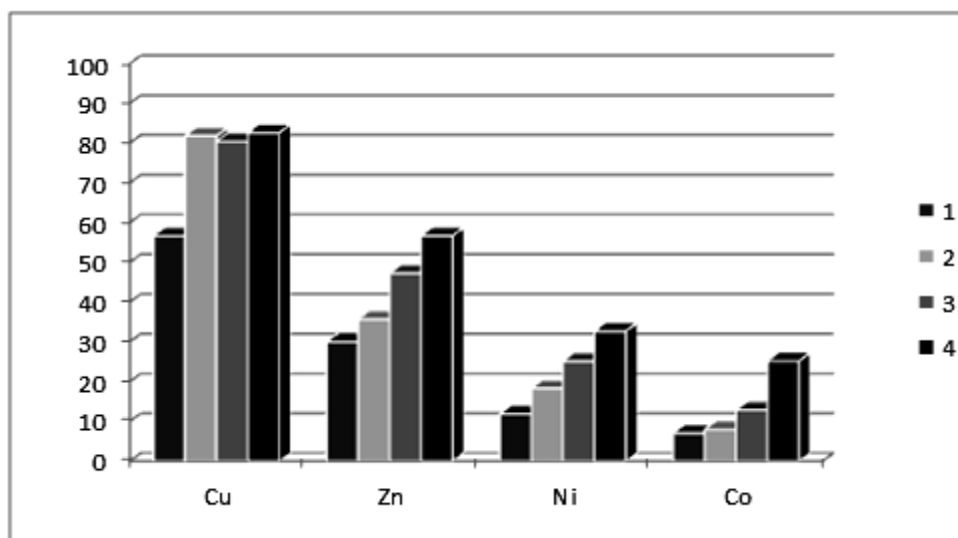


Рисунок 26 - Степень извлечения ионов переходных металлов сорбентом 1 (1 – без МВИ, 1 час; 2 – без МВИ, 3 суток; 3 – МВИ 50°C, 40 минут; 4 – МВИ 80°C, 50 минут).

При этом за 50 минут достигается такая же степень извлечения ионов переходных металлов, которая получается без МВИ за 72 часа. Однако под влиянием МВИ с ростом температуры происходит увеличение степени извлечения всех ионов переходных металлов, что ухудшает селективность исследуемых сорбентов, но способствует лучшему групповому извлечению ионов переходных металлов. Таким образом, в качестве оптимальных условий для дальнейшего сорбционного концентрирования под действием МВИ были установлены температура 50°C и время выдержки 20 минут.

Как известно [4,9,40], для регенерации катионитов и полиамфолитов чаще всего используют хлороводородную кислоту с концентрацией $1 - 3 \text{ моль/дм}^3$ в зависимости от емкости сорбента и заряда ионов. Редко используют разбавленные серную и азотную кислоты, так как эти кислоты являются сильными окислителями.

Нами установлено, что достаточно одной промывки в хлороводородной кислоте с концентрацией 1 моль/дм^3 в случае сорбентов 1 и 2, и хлороводородной кислоте с концентрацией 2 моль/дм^3 в случае сорбента 3 для полной десорбции ионов переходных металлов.

В данной работе проведен предварительный эксперимент по концентрированию ионов меди(II) при помощи сорбента 1 из водного раствора, содержащего ионы меди, никеля, кобальта, цинка, марганца и железа на уровне или ниже предела обнаружения метода ААС пламени с применением МВИ для интенсификации процесса сорбции. Исследуемый раствор (1 дм^3) имел значение pH 6,5-7,0, соответствующее максимуму сорбции ионов меди(II) на данном сорбенте. Количество сорбента – 1 г. Время контакта – 1 час. Затем сорбент был отделен от раствора фильтрованием. После этого его поместили в стакан, залили хлороводородной кислотой соответствующей концентрации и перемешивали в течение 1 часа. Содержание ионов меди(II) в полученном растворе определяли атомно - абсорбционным методом в пламени. Введено меди(II) – $0,01 \text{ мг/дм}^3$, найдено меди – $0,01 \text{ мг/дм}^3$, предел обнаружения метода ААС – $0,03 \text{ мг/дм}^3$. Как видно из полученных результатов, показана принципиальная возможность использования сорбента 1 для селективного извлечения ионов меди(II) из разбавленных растворов. В последующем исследованные в данной работе сорбенты могут быть использованы как в проточно-инжекционных системах, так и в варианте разделения фаз фильтрованием или центрифугированием в зависимости от степени оснащённости лаборатории и способа отбора проб. При анализе объектов окружающей среды процесс концентрирования может быть осуществлен в полевых условиях, а в стационарной лаборатории – анализ концентрата.

2.3.2 Применение пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана для разделения и выделения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов

Для достижения эффекта разделения близких по свойствам ионов можно использовать не только различия в сродстве ионов металлов к поверхностным группам сорбентов, выраженные в коэффициентах селективности или величинах констант устойчивости поверхностных комплексов. В ряде случаев можно использовать различия во временах контакта раствора с сорбентом.

2.3.2.1 Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС при индивидуальном присутствии в растворе

Скорость достижения равновесия при сорбции является важной характеристикой любого поглотителя и имеет как практическое, так и теоретическое значение. Из интегральной кинетической зависимости сорбции можно определить время, необходимое для установления равновесия в системе «сорбент – раствор соли металла». Эта характеристика позволяет оценить возможность и целесообразность его применения для решения практических задач [96]. Теоретическая обработка кинетических кривых при помощи моделей диффузионной и химической кинетики позволяет сделать выводы о механизме протекания сорбции, выявить лимитирующие стадии процесса, что также может быть использовано для решения ряда практических вопросов оптимизации ионообменных процессов [97].

На рисунке 27 изображены интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС, полученные при их индивидуальном присутствии в растворе.

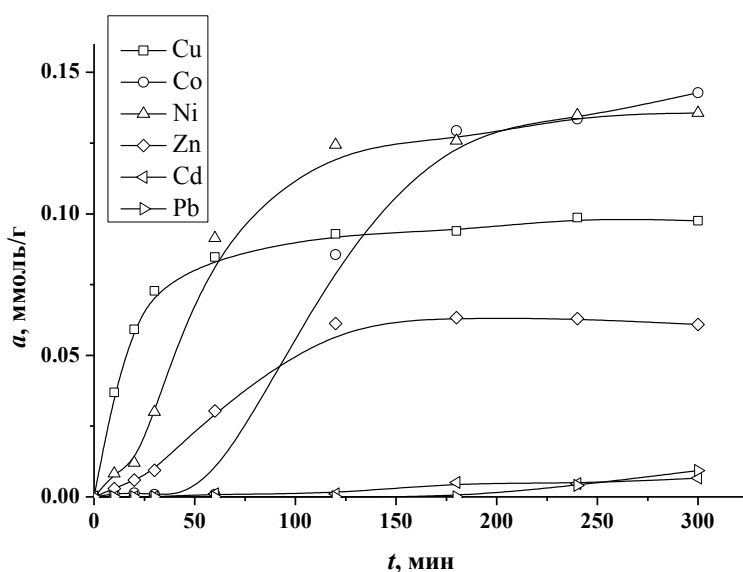


Рисунок 27 - Интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС. $C_{исх}(Me(II))=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор pH=6.5.

Из полученных зависимостей видно, что равновесие в системе «ион металла – сорбент» достигается для ионов меди (II), кобальта (II) и никеля (II) в течение 4 часов, ионов цинка (II) – 2 часов. При этом ионы кадмия (II) и свинца (II) извлекаются ПЭАППС в незначительной степени.

Следует отметить особенность формы кинетической кривой для ионов кобальта (II), которые начинают сорбироваться ПЭАППС лишь по истечении часа (рисунок 27). Из литературы [98] известно, что ионы переходных металлов склонны к образованию инертных комплексов. Например, в работе [99] отмечается кинетическая инертность комплекса кобальта (II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином, содержащим в своем составе донорные атомы азота и кислорода. Поскольку извлечение ионов тяжелых металлов в настоящей работе происходит из аммиачно-ацетатного буферного раствора, можно предположить образование растворимого кинетически инертного комплекса кобальта (II) с аммиаком и ацетат-анионами, на разрушение которого, вероятно, и затрачивается указанный промежуток времени.

Сравнение времени установления равновесия в системе «полисилоксан – ион металла» с литературными данными (таблица 18) показывает, что скорость достижения равновесия при сорбции ионов меди (II), никеля (II) и цинка (II) ПЭАППС значительно выше, чем в случае большинства полисилоксанов, представленных в работах [67, 68, 70, 100,]. Вероятно, данное обстоятельство связано с поверхностно-структурными характеристиками исследуемого сорбента: как установлено ранее[48], ПЭАППС является мезопористым материалом с развитой поверхностью.

Таблица 18 - Времена достижения равновесия (t) в системе «модифицированный полисилоксан – ион металла»

Полисилоксан	Ион металла	t , ч	Литература
Этилендиаминополисилоксан	Cu(II)	24	[68]
	Zn(II), Cd(II)	48	
Аминопропилполисилоксан	Cu(II)	10	[67]
	Zn(II), Cd(II)	48	
Дикарбоксиметиламинополисилоксан	Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)	48	[100]
Полисилоксаны с функциональными группами иминопропионовых кислот, матрицы которых модифицированы оксидами алюминия, циркония и титана	Cu(II)	1	[70]

Известно [101, 102], что процесс ионного обмена включает в себя три последовательные стадии: 1) перемещение вытесняющего иона через пленку, окружающую зерно ионита, к его поверхности (пленочная, внешнедиффузионная кинетика); 2) перемещение вытесняющего иона внутри зерна к фиксированным ионам (гелевая, внутريدиффузионная кинетика); 3) химическая реакция обмена (химическая кинетика).

Совокупное рассмотрение всех стадий ионного обмена трудноосуществимо, поэтому обычно прибегают к упрощениям [101], используя кинетический принцип лимитирующей стадии, согласно которому скорость процесса, идущего в несколько последовательных стадий, определяется скоростью наиболее медленной из них и ход всего процесса удовлетворительно описывается уравнениями кинетики медленной стадии. Определений этой стадии и является первым этапом изучения кинетики ионного обмена.

Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая описывается уравнением [64]:

$$\lg(1 - F) = - \gamma t,$$

где γ – некоторая постоянная для данных условий величина, t – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как $F = a_t/a_e$, где a_t – количество сорбированного вещества в момент времени t , ммоль/г; a_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль/г. Следовательно, в том случае, когда процесс идет по внешнедиффузионному механизму, кинетическая кривая, представленная в координатах $-\lg(1 - F)$ от t , должна быть линейной [64].

С целью выявления влияния внешней диффузии на сорбционный процесс проведена соответствующая обработка интегральных кинетических кривых. Полученные зависимости представлены на рисунке 28.

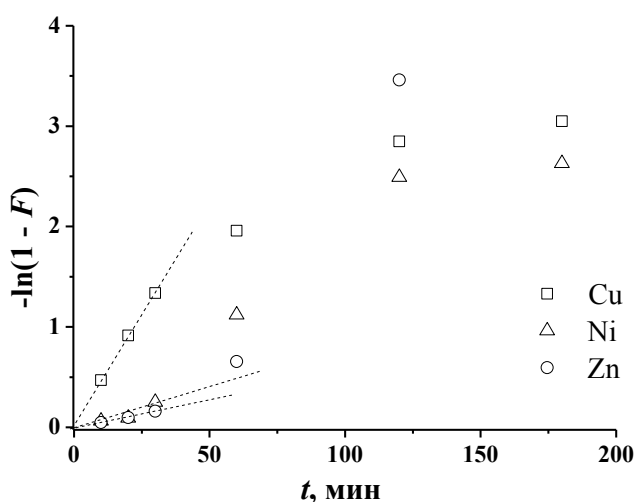


Рисунок 28 - Зависимость $-\lg(1 - F)$ от t при сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС.

Как следует из рисунка 28, кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов исследуемым полисилоксаном описываются прямыми в координатах $-\lg(1 - F)$ от t на начальном этапе сорбции, следовательно, в этот промежуток времени диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость процесса. Соответствующие коэффициенты корреляции приведены в таблице 19.

Кинетические кривые сорбции, представленные в координатах F от $t^{1/2}$, представляют собой зависимость, которая при малых временах контакта фаз является прямой, а затем искривляется (рисунок 29). Согласно литературным данным [64], это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса.

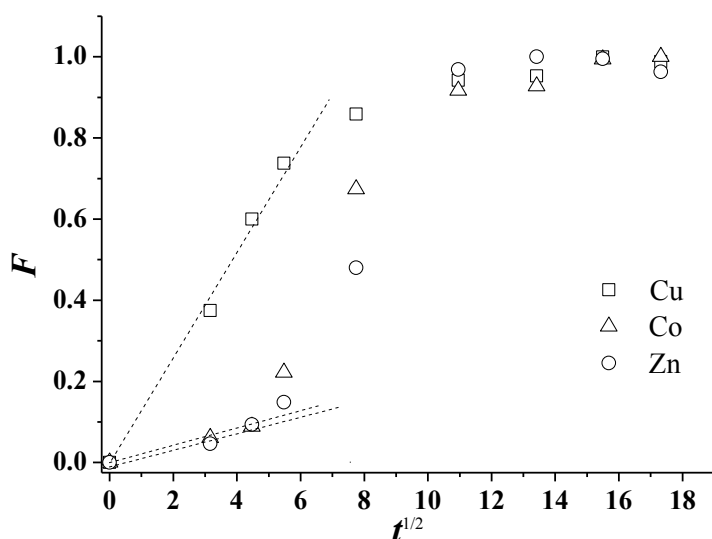


Рисунок 29. Зависимость F от $t^{1/2}$ при сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС.

В таблице 19 представлены коэффициенты корреляции прямолинейных зависимостей, полученных обработкой интегральных кинетических кривых в координатах $-\ln(1-F) - t$ и $F - t^{1/2}$.

Таблица 19 - Коэффициенты корреляции

Ион металла	r^2	
	$-\ln(1-F) - t$	$F - t^{1/2}$
Cu(II)	0.999	0.994
Ni(II)	0.966	0.999
Zn(II)	0.996	0.946

Таким образом, и диффузия ионов через пленку раствора, и диффузия в зерне сорбента вносят свой вклад в общую скорость процесса, следовательно, сорбция ионов тяжелых металлов ПЭАППС протекает в смешаннодиффузионном режиме.

В случае хелатных сорбентов значительный вклад в кинетику ионного обмена может вносить также стадия химической реакции между сорбируемыми ионами с функциональными группами поглотителей. При этом исследования, посвященные этой стадии процесса взаимодействия «сорбент – раствор соли металла» применительно к модифицированным полисилоксанам, единичны [103]. Поэтому следующим этапом обработки экспериментальных данных было применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии. К таким моделям относятся модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модифицированного второго порядка и Еловича (таблица 20) [65, 104].

Таблица 20 - Уравнения моделей химической кинетики

№ п/п	Модель	Интегральная форма уравнения
1.	Псевдо-первого порядка	$a_t = a_e (1 - e^{-k_1 \cdot t})$
2.	Псевдо-второго порядка	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$
3.	Модифицированного второго порядка	$a_t = a_e \cdot \left(1 - \frac{1}{b + k_2' \cdot t} \right)$
4.	Еловича	$a_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t)$

a_e и a_t – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (ммоль/г); k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка (мин⁻¹); k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка (г·(ммоль·мин)⁻¹); k_2' – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка (мин⁻¹); b – параметр уравнения модифицированного второго порядка, $b \leq 1$; α – начальная скорость сорбционного процесса (г·(ммоль·мин)⁻¹); β – константа уравнения Еловича (г·ммоль⁻¹).

Для определения значений параметров данных моделей проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета Origin 8.0 [105]. Для установления модели, оптимально описывающей сорбцию ионов металлов ПЭАППС, сравнивали коэффициенты корреляции r^2 для каждого иона (таблица 21).

Таблица 21 - Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС моделями химической кинетики

Ион металла	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель модифицированного второго порядка	Модель Еловича
Cu (II)	a 0.0951 k_1 0.0475 r^2 0.994	a 0.1042 k_2 0.6282 r^2 0.995	a 0.1041 k_2' 0.0661 b 0.990 r^2 0.991	α 0.02648 β 59.1653 r^2 0.963
Co (II)	a 0.1413 k_1 0.2013 r^2 0.991	a 0.1631 k_2 1.5981 r^2 0.982	a 0.1631 k_2' 0.2614 b 0.9970 r^2 0.973	α 0.1362 β 33.5047 r^2 0.969
Ni (II)	a 0.1436 k_1 0.0125 r^2 0.961	a 0.1931 k_2 0.0530 r^2 0.948	a 0.18471 k_2' 0.01222 b 0.95088 r^2 0.948	α 0.00221 β 16.4987 r^2 0.932
Zn (II)	a 0.0616 k_1 0.0128 r^2 0.907	a 0.0825 k_2 0.1270 r^2 0.880	a 0.07967 k_2' 0.01216 b 0.95182 r^2 0.871	α 0.00097 β 38.9707 r^2 0.856

Из данных, представленных в таблице 21, видно, что сорбция ионов меди (II) ПЭАППС наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка. Однако разница между коэффициентами корреляции для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка невелика. Сорбция ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка.

Следует отметить, что уравнение модели псевдо-первого порядка идентично уравнению для пленочной диффузии. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если же лимитирующей является стадия химической реакции, то скорость сорбции не зависит от вышеперечисленных факторов, а зависит только от концентрации ионов и температуры. Таким образом, в том случае когда кинетика процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, сорбции предшествует диффузия. Как и модель псевдо-первого порядка модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае предполагается, что реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [65].

Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов тяжелых металлов также вносит вклад в общую скорость процесса.

2.3.2.2 Кинетика сорбции ионов переходных металлов ПЭАППС при совместном присутствии в растворе

При изучении сорбции ионов металлов ПЭАППС из аммиачно-ацетатного буферного раствора, установлено, что в присутствии ряда мешающих ионов тяжелых металлов в широком диапазоне pH исследуемый сорбент проявляет избирательность при извлечении ионов меди (II). Наибольшее мешающее действие при этом оказывают ионы цинка (II) в нейтральных и слабощелочных растворах. При этом в условиях эксперимента извлечение ионов кобальта (II) и никеля (II) значительно ниже, чем их извлечение из индивидуальных растворов.

Принимая во внимание это отличие при оценке возможности применения исследуемого полисилоксана для анализа многокомпонентных систем дополнительно изучена кинетика сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС при совместном присутствии в растворе (рисунок 30).

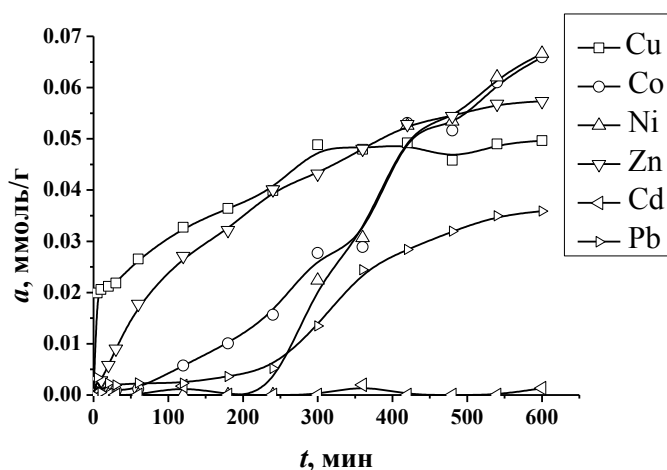


Рисунок 30 - Интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС (одновременное присутствие ионов в растворе). $C_{\text{исх}}(\text{Me(II)})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аммиачно-ацетатный буферный раствор pH=6.5

Из представленных зависимостей видно, что в течение первых четырех часов ПЭАППС преимущественно сорбируются ионы меди (II) и цинка (II), сорбция же остальных ионов при этом значительно ниже. В этом же временном промежутке при индивидуальном присутствии в растворе ПЭАППС в наибольшей степени извлекаются кобальт (II) и никель (II), несколько в меньшей – медь (II) и цинк (II). Таким образом, отличие в сорбционном поведении ПЭАППС по отношению к растворам, содержащим один катион металла или их смесь, подтверждается и здесь.

При времени контакта фаз более четырех часов ПЭАППС начинают в значительной степени сорбироваться все присутствующие в системе ионы за исключением кадмия (II).

Таким образом, в зависимости от времени контакта раствора, содержащего ионы тяжелых металлов, и ПЭАППС можно добиться либо преимущественного извлечения ионов меди (II) и цинка (II), либо группового извлечения ионов тяжелых металлов.

На основании анализа кинетических кривых, полученных при совместном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе, можно сделать вывод о том, что десяти часов контакта фаз недостаточно для достижения равновесия в растворе, поскольку на большинстве полученных зависимостей участок насыщения отсутствует.

2.3.2.3 Изучение регенерационных свойств ПЭАППС

Возможность многократного использования любого сорбента является условием его практического использования и важнейшим экономическим показателем эффективности. Исследование регенерационных свойств хелатообразующих сорбентов позволяет выявить условия, при которых происходит разрушение комплексов «металл–сорбент», но сам сорбент не разрушается и сохраняет первоначальные свойства.

Как правило, для регенерации хелатообразующих сорбентов используются сильные неорганические кислоты или органические кислоты, способные образовывать с десорбируемым ионом металла комплексные соединения. Таким образом, в рамках настоящего исследования предполагалось проведение десорбции ионов тяжелых металлов с поверхности ПЭАППС за счет а) кислотного вымывания иона из фазы сорбента, либо б) за счет образования более устойчивых комплексов между ионом металла и регенерантом по сравнению с комплексами данного иона с ФАГ сорбента. Для исследования регенерационных свойств ПЭАППС были выбраны растворы HNO_3 и ЭДТА.

Десорбцию ионов тяжелых металлов, извлекаемых ПЭАППС из аммиачно-ацетатного буферного раствора, проводили 30.0 см³ 0.1 моль/дм³ раствора HNO_3 или 0.05 моль/дм³ раствора ЭДТА в течение суток при периодическом перемешивании. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 - Результаты регенерации ПЭАППС различными реагентами

Ион металла	Регенерант	$\Delta m \cdot 10^5$, г	$m^0_{\text{после десорб}} \text{Me}_{(\text{II})} \cdot 10^5$, г	Степень десорбции, %
Cu (II)	HNO_3	6.2	6.2	100.0
	ЭДТА	9.9	8.6	86.9
Co (II)	HNO_3	22.3	0.4	1.8
	ЭДТА	22.45	0.50	2.2
Ni (II)	HNO_3	25.8	1.5	5.8
	ЭДТА	25.7	1.3	5.1
Zn (II)	HNO_3	9.9	6.9	70.0
	ЭДТА	9.7	7.0	72.0

Как видно из таблицы 22, практически полная десорбция меди (II) достигается 0.1 моль/дм³ раствором азотной кислоты. Остальные рассматриваемые ионы десорбировать полностью не удалось. Ионы цинка (II) на 70% десорбируются азотной кислотой, на 72% – раствором ЭДТА. Ионы кобальта (II) и никеля (II) рассматриваемыми реагентами десорбируются не более чем на 6%.

Неполнота десорбции ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) может быть связана с инертностью комплексов, образуемых в фазе сорбента. Однако данное предположение требует дальнейшего изучения.

Таким образом, 0.1 моль/дм³ раствор азотной кислоты может быть рекомендован для полной десорбции ионов меди (II) с поверхности ПЭАППС. Ионы кобальта (II) и никеля (II) десорбируются рассматриваемым реагентом лишь в незначительной степени. Данное обстоятельство может использоваться для отделения Cu (II) и Zn (II) от Co (II) и Ni (II) после группового концентрирования перечисленных ионов.

2.3.2.4 Апробация ПЭАППС в анализе водопроводной воды

Известно, что при использовании сорбента в анализе реальных объектов результаты концентрирования могут отличаться от результатов анализа модельных растворов [34]. В связи с этим нами проведена апробация исследуемого полисилоксана для определения ионов тяжелых металлов в водопроводной воде. Для анализа отбиралась вода из водопровода в здании естественных факультетов Уральского государственного университета (ул. Куйбышева, 48а).

Предварительный качественный анализ водопроводной воды показал наличие следующих металлов: железа, меди, цинка, марганца, магния, стронция и кальция. Поскольку известно [98], что для щелочно-земельных металлов образование прочных комплексов с N,N-лигандами не характерно, данные ионы были исключены из дальнейшего рассмотрения.

По результатам исследования сравнивались концентрации ионов тяжелых металлов, определенные методом атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием и без него. Полученные данные представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Результаты концентрирования ионов тяжелых металлов ПЭАППС

Металл	Содержание металла в 1 дм ³ воды, мг (метод ААС без концентрирования)	Rsd, %	Содержание металла в 1 дм ³ воды, мг (метод ААС с предварительным концентрированием)	Rsd, %
Cu	0.012±0.004	12.3	0.016±0.001	0.5
Zn	0.037±0.005	5.0	0.020±0.001	1.1
Fe	0.105±0.029	11.1	0.020±0.001	1.1
Ni	-		-	
Co	-		-	
Cd	-		-	
Pb	-		-	
Mn	0.046±0.010	35.0	-	

Из данных таблицы 23 видно, что при определении меди, железа и марганца методом ААС без предварительного концентрирования относительное стандартное отклонение превышает 10%. Это связано с тем, что рассматриваемые металлы присутствуют в водопроводной воде в количествах, меньших, чем их характеристическая концентрация. Из полученных результатов видно, что концентрирование меди (II) исследуемым полисилоксаном позволяет добиться при определении данного иона большей сходимости результатов параллельных измерений, а, следовательно, и точности. При этом концентрация Cu, установленная методом ААС с предварительным концентрированием, находится на верхнем пределе диапазона концентраций, определенных без концентрирования. Данное обстоятельство позволяет сделать предположение о полноте сорбции и десорбции ионов меди (II) ПЭАППС в рассматриваемых условиях.

Исходя из результатов концентрирования Zn и Fe, можно сделать вывод о том, что условия концентрирования данных металлов ПЭАППС не являются оптимальными, что обуславливает неполноту их извлечения. Также стоит отметить, что марганец практически не сорбируется исследуемым полисилоксаном, что дополнительно упрощает анализ концентрата.

2.4 Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды

2.4.1 Сорбционно-спектроскопическое определение меди(II) с использованием концентрирования на сорбентах 1 и 3

В двенадцать сосудов из тефлона (XP-1500 plus) вместимостью 100 см³ количественно переносили по 0.0300 г сорбента. Для концентрирования ионов меди

отбирали водопроводную воду количеством 1.0 дм³ после пропускания её в течение 10-15 минут. Затем на иономере доводили рН воды до 6.8. Приготовленную таким образом воду распределяли по сосудам, содержащим сорбент, и подвергали микроволновому излучению. Параметры микроволновой системы поддерживаются следующие: t=50°C; время выхода на режим – 5 минут, время выдерживания при данной температуре – 20 мин.

После выдерживания растворы охлаждали и отделяли весь сорбент в общую массу. Промывали его два раза водой и высушивали при комнатной температуре. К высушенному сорбенту приливали 20.0 см³ соляной кислоты (1 моль/дм³ для сорбента 1 и 2 моль/дм³ для сорбента 3) и выдерживали 1 час. Затем определяли концентрацию ионов меди(II) в полученном растворе над сорбентом.

Таблица 24 - Результаты извлечения ионов металлов из водопроводной воды

Me	Концентрация, мг/дм ³						ПО	ПДК [1]
	В исходной воде, 1 дм ³	Сорбент 1		Сорбент 3				
		В концентрате, 20 см ³	В пересчёте на 1 дм ³	В концентрате, 20 см ³	В пересчёте на 1 дм ³			
Cu	0.01	0.50	0.01	0.59	0.01	0.03	1.0	
Ni	0.00	0.21	0.004	-	-	0.05	0.1	
Co	0.00	0.07	0.001	-	-	0.06	0.1	
Zn	0.04	1.86	0.04	0.27	0.005	0.03	5.0	
Mn	0.05	0.66	0.01	0.17	0.003	0.03	0.1	
Fe	0.05	2.00	0.04	1.80	0.036	0.05	0.3	

В результате проведенного концентрирования изучаемых ионов переходных металлов из водопроводной воды концентрация их существенно увеличилась. Она стала больше предела обнаружения (за исключением кобальта), что позволяет получать более достоверные результаты. Из таблицы 24 видно, что помимо изучаемых ионов переходных металлов также извлекаются ионы марганца и железа.

2.4.2 Методика сорбционно-спектро스코пического определения меди(II) в водопроводной воде с использованием сорбента 7

В химический стакан вместимостью 250 см³ помещают 200 см³ анализируемой воды, 10 см³ концентрированной уксусной кислоты и доводят значение рН раствора на иономере концентрированным раствором аммиака до рН=6.5. После чего переносят содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 2000.0 см³, доводят до метки анализируемой водой.

Далее в коническую колбу помещают навеску 0.4000 г ПЭАППС, 1000.0 см³ подготовленной как описано выше водопроводной воды с рН=6.5 и оставляют при

постоянном перемешивании в течение 4 ч. Затем сорбент отделяют от маточного раствора на фильтре «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбцию проводят 30 см³ 0.1 моль/дм³ азотной кислоты. Концентрацию ионов тяжелых металлов в растворе после десорбции определяют методом ААС.

Таблица 25 - Результаты концентрирования ионов тяжелых металлов ПЭАППС (Сорбент 7)

Металл	Содержание металла в 1 дм ³ воды, мг (метод ААС без концентрирования)	Rsd, %	Содержание металла в 1 дм ³ воды, мг (метод ААС с предварительным концентрированием)	Rsd, %
Cu	0.012±0.004	12.3	0.016±0.001	0.5
Zn	0.037±0.005	5.0	0.020±0.001	1.1
Fe	0.105±0.029	11.1	0.020±0.001	1.1
Ni	-		-	
Co	-		-	
Cd	-		-	
Pb	-		-	
Mn	0.046±0.010	35.0	-	

Из данных табл. 4.10 видно, что при определении меди, железа и марганца методом ААС без предварительного концентрирования относительное стандартное отклонение превышает 10%. Это связано с тем, что рассматриваемые металлы присутствуют в водопроводной воде в количествах, меньших, чем их характеристическая для метода ААС концентрация. Из полученных результатов видно, что концентрирование меди (II) исследуемым полисилоксаном позволяет добиться при определении данного иона большей сходимости результатов параллельных измерений, а, следовательно, и точности.

3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований

3.1 Методы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования новых явлений, механизмов или закономерностей

Хелатные сорбенты, содержащие функциональные группы классических комплексонов, а именно, иминодиацетатные, известны давно и производятся в промышленных масштабах. Для них характерно образование устойчивых комплексов с ионами тяжелых металлов и они используются обычно для группового извлечения и концентрирования этих ионов, отделения их от ионов щелочных или щелочноземельных металлов. Однако существует большое число аналитических задач, когда необходимо выделение и концентрирование индивидуальных ионов переходных металлов, в частности, меди. В настоящее время в растительном сырье, пищевых продуктах идет нормирование по отдельным ионам тяжелых металлов. Например, содержание меди

нормируется в продуктах детского питания. Она участвует в процессах кроветворения и по этой причине должна присутствовать в этих продуктах, но только в ограниченном концентрационном диапазоне. В водопроводную воду медь попадает при контакте с материалом водозапорного оборудования, причем ее содержание в воде, поступающей к потребителям, может существенно отличаться от содержания меди в воде, подаваемой с городских станций водоочистки. Поэтому создание сорбентов, способных проявлять селективные свойства по отношению к отдельным ионам переходных металлов, является актуальной задачей.

Свойства хелатных сорбентов во многом определяются природой функциональных групп. Очень часто перспективные функциональные группы приходят в химию хелатных сорбентов из химии органических реагентов. К настоящему времени ассортимент органических реагентов настолько велик, что синтез новых реагентов считается оправданным только тогда, когда появляется существенный выигрыш в их наиболее важных свойствах, например в чувствительности или селективности.

На кафедрах аналитической и органической химии УрГУ в течение ряда лет ведутся исследования по синтезу органических реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот, которые обладают очень высокой избирательностью к ионам меди(II).

№	R
I	m-NO ₂
II	p-Br
III	H
IV	m-CH ₃
V	p-CH ₃
VI	o-CH ₃
VII	p-OCH ₃
VIII	o-OCH ₃
IX	3,4-ди-CH ₃
X	p-OH
XI	o-OH

Рисунок 31 - N-арил-3-аминопропионовые кислоты (ААПК)

Выигрыш в селективности реагентов этого класса обусловлен тем, что в них вместо ацетатных фрагментов присутствуют пропионатные и замена пятичленных циклов, присутствующих во всех комплексах, содержащих иминодиацетатные группы, на шестичленные, конечно приводит к уменьшению устойчивости комплексов (таблица 26).

Таблица 26 - Константы устойчивости комплексов некоторых ионов металлов с реагентами класса N-арил-3-аминопропионовых кислот[106]

№ п/п	R	lg CuL	lg NiL	lg CoL
I	m-NO ₂	3,99±0,17	-	-
II	n-Br	5,08 ±0,17	-	-
III	H	5,58 ±0,07	-	-
IV	m-CH ₃	6,09 ±0,08	-	-
V	n-CH ₃	6,75 ±0,07	-	-
VI	o-CH ₃	4,65 ±0,05	-	-
VII	n-OCH ₃	7,24 ±0,04	-	-
VIII	o-OCH ₃	9,23 ±0,09	5,64 ±0,08	4.39 ±0.11
IX	3,4-CH ₃	7,15 ±0,07	-	-
X	n-OH	-	-	-
XI	o-OH	-	12,33 ±0,11	11,11 ±0,10

Однако при этом реализуется принцип достижения высокой селективности – минимальное удовлетворение геометрических и донорно-акцепторных требований центрального иона при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных ионов металлов. По своей сути этот принцип является одним из вариантов известного в химии способа дифференцирования свойства ряда химических соединений путем их ослабления [21]. В случае бидентатных лигандов эффекты избирательности наблюдаются редко. Для повышения селективности рекомендуется синтез асимметричных органических реагентов для искажения координационных полиэдров и создание органических реагентов, образующих с центральным ионом предпочтительно комплексы 1:1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот [22,23] показал, что координационные полиэдры меди(II) искажены. N-арил-3-аминопропионовые кислоты, не имеющие заместителей в бензольном ядре, проявляют себя как тридентатные, остальные координационные возможности иона меди(II) реализуются за счет взаимодействия с монодентатными лигандами, в качестве которых могут выступать молекулы воды или растворителя, из которого кристаллизовались комплексы. Преимущественно образуются комплексы состава 1:1. В качестве примера приведена структура комплекса родоначальника этого класса соединений – анилиндипропионовой кислоты с ионами меди(II) (рисунок 32)

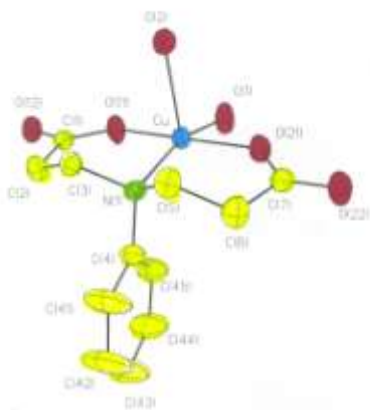


Рисунок 32 – Структура комплекса анилинодипропионовой кислоты с ионами меди(II) [22]

Избирательность реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот к ионам меди оказалась настолько высока, что при фотометрической регистрации сигнала определению меди не мешают 1000-кратные избытки ионов никеля [16], а при флуориметрическом – 500 кратные [19]. Логическим продолжением этих работ явился проведенный нами синтез сорбентов, в которых на различных матрицах были закреплены функциональные группы иминодипропионовой кислоты [15].

При выполнении настоящего проекта эти исследования были продолжены. Можно выделить несколько принципиально новых подходов, осуществленных за отчетный период.

Осуществлен синтез новых сорбентов на полимерной матрице, содержащих иминодипропионатные функциональные группировки: N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирола (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент 3). Изучение физико-химических и аналитических свойств этих сорбентов позволило проследить не только влияние природы функциональных групп на извлечение ионов переходных металлов, но и выявить влияние способа закрепления иминодипропионатной группы на матрице (через метиленовый мостик или без него) и природы полимерной матрицы (ароматическая в случае сорбентов 1 и 2 и алифатическая в случае сорбента 3).

Привлечение для контроля за содержанием ионов переходных металлов в равновесных растворах в процессах сорбции-десорбции метода атомной абсорбции позволило изучить сорбционное поведение в системах сорбент-сорбат при совместном присутствии ионов в сложных по составу растворах.

Сравнение итоговых результатов с научно-информационными источниками и мировым уровнем решения соответствующей проблемы показывает, что так называемая «конкурентная» сорбция ионов металлов из сложных растворов начинает обсуждаться в

научных публикациях только в последние годы [107]. На примере сорбции ионов цветных металлов на модифицированных фуллеренами активных углях показано, что из растворов, в которых присутствуют несколько катионов – медь, свинец, серебро и др. в различных сочетаниях в присутствии ионов серебра другие ионы не поглощаются и наблюдается полное подавление их сорбции, тогда как в индивидуальных растворах они извлекаются в равной степени [107]. До начала 21 века характеристика сорбционной способности различных материалов по отношению к тяжелым металлам давалась на основании анализа изотермы сорбции. Из нее оценивалась сила взаимодействия на границе раздела твердое тело – жидкость и рассчитывалась емкость сорбента. Чаще всего для этого использовались изотермы Лэнгмюра и Фрейндлиха из-за их простоты и легкой оптимизации параметров. Ограничение этого подхода состоит в том, что адсорбционное поведение описывается достаточно хорошо только в упрощенных и постоянных условиях, но не может использоваться для предсказания поведения ионов в сложных по составу системах [108]. В тех работах, в которых предпринимаются попытки изучения взаимного влияния ионов при сорбции, ставятся эксперименты в двойных системах, например, никель-кадмий, медь-кадмий, свинец-кадмий, свинец-медь [108], кадмий-кальций, свинец-кальций, свинец-кадмий, ртуть-кадмий, ртуть-кальций, ртуть-свинец [109]. Каким образом поведут себя эти ионы в более сложных смесях данными авторами не обсуждается. Появились работы, в которых исследуется последовательно сорбция из индивидуальных растворов, двойных и тройных смесей [110,111,112]. Литературные данные по сорбции ионов переходных металлов из четверных или более сложных смесей нами не обнаружены.

При выполнении данного проекта сорбция ионов переходных металлов на сорбентах с полимерной матрицей (сорбенты 1-3) изучена из четверных смесей (медь, кобальт, никель, цинк). На пиридилалкилированных полисилоксанах (сорбенты 7 и 8) сорбционные закономерности изучались нами из шестикомпонентных смесей. Следует отметить, что поведение ионов в индивидуальных растворах и при совместном присутствии достаточно сильно отличается. В качестве примера можно привести зависимости сорбции ионов переходных металлов от pH для сорбента 1 (рисунок 33).

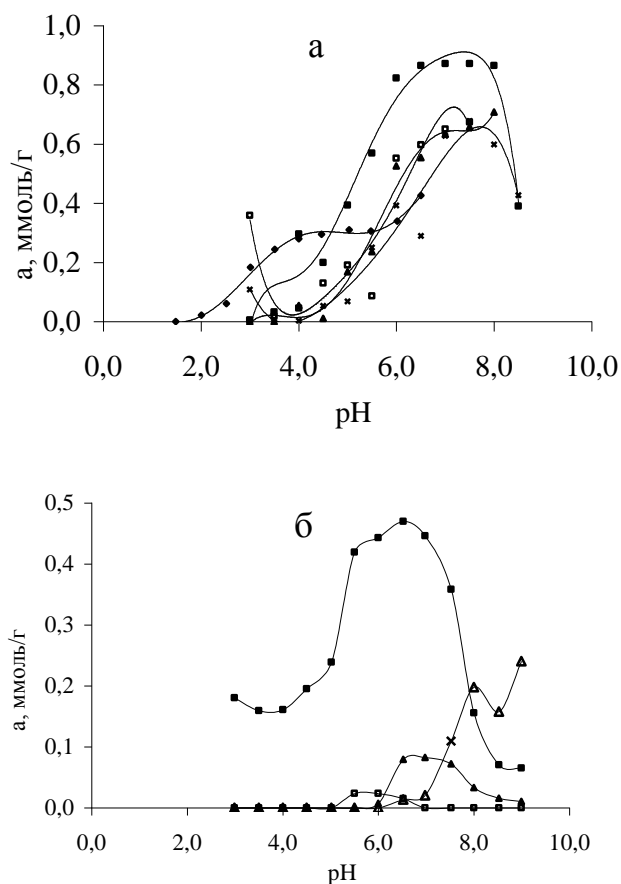


Рисунок 33 - Зависимость концентрации меди(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) на сорбенте 1 от pH для индивидуальных растворов (а) и при совместном присутствии (б): водные растворы \blacklozenge – медь(II); аммиачно-ацетатные буферные растворы \blacksquare - медь(II); \times – кобальт(II); \blacktriangle - никель(II); \square – цинк(II)

При совместном присутствии четырех ионов в растворе медь(II) практически полностью подавляет сорбцию остальных ионов, тогда как для индивидуальных растворов металлов по зависимостям сорбции от pH раствора нельзя выделить области преимущественной сорбции ни одного из ионов. Именно это обстоятельство было нами использовано для разработки сорбционно-спектроскопической методики определения меди в водопроводной воде с помощью сорбента 1.

Таким образом, изучение конкурентной адсорбции ионов металлов из сложных смесей должно быть обязательным этапом изучения сорбционных свойств новых материалов.

Следует отметить, что, несмотря на меньшую устойчивость комплексов ионов металлов с иминопипропионатными группами по сравнению с иминодиацетатными, нам удалось получить коэффициенты распределения меди(II) на сорбентах 1 и 2, сопоставимые, а при некоторых концентрациях даже более высокие, чем для ацетатных аналогов наших сорбентов. Коэффициенты распределения для растворов, содержащих

одновременно все исследуемые ионы при исходной концентрации 10^{-4} моль/л имеют величины порядка $1.5 - 2.0 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ для меди на сорбентах 1 и 2 и порядка $1 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ на сорбенте 3. Определение коэффициента распределения для иона меди(II) из ее индивидуального раствора при концентрации 10^{-4} моль/л и $\text{pH}=7$ дает величину $1,3 \cdot 10^6$ мл/г. Это значение выше, чем литературные данные по сорбенту пол-ДЭТАТА, цитируемому в современной литературе в качестве одного из наиболее перспективных сорбентов для выделения ионов переходных металлов из водных растворов[58,59,60].

Полисилоксаны, модифицированные тиомочевинными группами (сорбент 6), а также их прекурсоры в процессе синтеза – аминопропиолполисилоксан и немодифицированный полисилоксан (сорбенты 5 и 4) впервые получены нами по золь-гель технологии. До наших работ тиомочевинные группы использовались только для модифицирования поверхности готовых силикагелей.

Буйко [113] подробно исследована сорбция благородных и цветных металлов на целом ряде N-, S- и N,S-сорбентов. Автором установлено, что извлечение кинетически инертных хлоридных комплексов платины (II и IV) силикагелями, химически модифицированными одновременно меркаптопропильными и аминопропильными группами из кислых и слабокислых растворов хлороводородной кислоты (4 М HCl – pH 4) осуществляется по анионообменному механизму за счет взаимодействия с протонированными первичными аминогруппами; при повышении температуры хлоридные комплексы платины (IV) извлекаются из растворов 4 М HCl – pH 8 по комплексообразующему механизму за счет взаимодействия с меркаптопропильными группами. В то же время цветные металлы (никель (II), кобальт (II)) количественно (до 99 %) извлекаются силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и одновременно аминопропильными и меркаптопропильными группами из растворов с pH 2 – 8; сорбция протекает по комплексообразующему механизму.

Изучение твердофазной экстракции и концентрирования переходных металлов химически модифицированным силикагелем с аминотиоамидоантрахиноном [91,92] показало, что ионы кобальта (II) и никеля (II) сорбируются при $\text{pH} \geq 4$, причем авторы предположили связывание этих ионов одновременно с атомами кислорода и серы.

Сорбция кобальта (II) и никеля (II) силикагелем, содержащим тиольные группы и группы этиленмина, количественно протекает при pH 3 (Co) и pH 2 (Ni) [92], однако коэффициент извлечения оказывается существенно ниже, по сравнению с сорбцией ртути (II) на этом сорбенте.

Исследование [114] показало, что анионообменники, содержащие amino- и гуанидиновые группы, сорбируют из слабокислых растворов ионы железа (II) и никеля (II)

в небольшом количестве, сорбируют также ионы кобальта (II) при $pH = 5,6$, причем коэффициент извлечения кобальта (II) увеличивается пропорционально росту отношения концентраций $Co(II) / NH_2$. Вместе с тем, в присутствии ионов $[AuCl_4]^-$ ионы цветных металлов практически не извлекаются.

Сравнительное изучение сорбции кобальта (II) и никеля (II) на различных N- и S-сорбентах [115] выявило следующие ряды сродства никеля (II) и кобальта (II) к сорбентам, представляющим собой немодифицированный силикагель (S), модифицированный силикагель с S-лигандом (S-S), модифицированный силикагель с N-лигандом (N-S), модифицированный силикагель с двумя аминогруппами (NN-S), модифицированный силикагель с тремя аминогруппами (NNN-S):

$Ni(II): N-S < S-S < S < NN-S \approx NNN-S;$

$Co(II): NN-S < NNN-S$ (на остальных ионитах сорбция не наблюдалась).

В статье [116] описан избирательный и селективный метод для определения следовых количеств никеля силикагелем с функциональными аминогруппами. Процент извлеченного никеля возрастает с ростом pH от 2 до 8. При $pH > 9$ ожидается выпадение гидроксида металла. Оптимальное значение pH сорбции никеля (II) из водного раствора равно 8.

Лосев показал [117], что кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами могут количественно извлекать из раствора ионы меди (II) и никеля (II) в диапазоне pH от 4 до 9. Условием количественного выделения (98 – 99 %) ионов платиновой группы серосодержащими химически модифицированными кремнеземами является кислотность раствора 5 М HCl – pH 6, что также позволяет говорить о мешающем влиянии ионов цветных металлов.

В работе [113] рассматривается сорбция хлоридных комплексов цветных металлов силикагелями, модифицированными амино- и меркаптогруппами. Среди цветных металлов, которые количественно извлекаются при pH от 2 до 8.

На силикагеле, модифицированном (3-аминопропилтриэтоксисиланом) закреплены лиганды 8-хинолинола [118]. На данном сорбенте происходит концентрирование ионов меди (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II) перед атомно-абсорбционным определением. Сорбционная емкость для этих ионов находится в области 92 – 448,0 ммоль/г и увеличивается в ряду:

$Zn(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II).$

Показано, что ионы меди (II) в большей степени адсорбируются на поверхности, модифицированной аминогруппами.

При исследовании силикагеля, полученного конденсацией 3-аминопропилтриметоксисилана с этиленсульфидом, выяснено, что максимальные количества извлекаемых катионов уменьшаются в ряду $\text{Cu (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Co (II)}$ [31]. Количественное извлечение кобальта (II), никеля (II) и меди (II) протекает при $\text{pH} = 3$.

Нестеренко и Иванов [119] изучили комплексообразующие свойства сорбентов на основе силикагеля, модифицированного пропиламином, этилендиамином, диэтилентриамином и тетраэтиленпентамином. Для всех сорбентов наблюдается рост сорбции переходных металлов с увеличением pH среды. По мере увеличения значения pH при изучении сорбции меди (II) наблюдается окрашивание сорбентов в ярко-синий цвет, наиболее интенсивный в случае применения тетраэтиленпентамин. При сорбции кобальта (II), никеля (II) сорбенты окрашиваются в розовый и зеленый цвета, соответственно, что косвенно подтверждает сорбцию этих металлов по механизму комплексообразования с аминогруппами на поверхности сорбентов. Комплексообразующие свойства сорбентов по отношению к некоторым переходным металлам отличаются от свойств подобных сорбентов, полученных ранее замещением по Cl-группе. Например, для кобальта (II) и никеля (II) существенно снижаются значения pH 50%-ной сорбции, что свидетельствует о большей прочности их комплексов, образующихся на поверхности En-SiO₂ и Tetren-SiO₂.

В работе [120] были установлены условия концентрирования ряда металлов кремнеземом, химически модифицированным группами иминодиуксусной кислоты с концентрацией функциональных групп 0,2 ммоль/г. Было установлено, что Fe, Cu, Pb, Ni, Co, Zn количественно сорбируются при $\text{pH} \leq 3,5$, а Cd, Mn, Ca – при $\text{pH} > 5$. Кроме того, по селективности (pH_{50}) металлы можно расположить в ряд: $\text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Co(II)} \approx \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Mn(II)}$, который коррелирует с рядом устойчивости комплексов этих металлов с мономерным лигандом – иминодиуксусной кислотой. Исключением является положение ионов Pb и Co в этом ряду, поскольку последний образует более устойчивый комплекс с реагентом.

Изучено [84] извлечение и концентрирование свинца (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II) и кадмия (II) на силикагеле, химически модифицированном аминотиоамидоантрахиноном. Определены оптимальные pH сорбции металлов, для свинца (II), меди (II) и кадмия (II) $\text{pH} > 3$, а для никеля (II) и кобальта (II) $\text{pH} > 4$. Время установления сорбционного равновесия составляет менее 10 минут. Полученные изотермы сорбции металлов описываются уравнением изотермы Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость составила 0,56, 0,30, 0,15, 0,12 и 0,067 ммоль/г для свинца (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II) и кадмия (II) соответственно.

Нами при изучении физико-химических свойств полисилоксанов, модифицированных тиомочевинными группами (сорбент 6) и родственным аминопропиолполисилоксаном (сорбент 5) установлено, что сорбент 5 является прекрасным материалом для извлечения ионов свинца(II) и висмута(III) из кислых растворов в присутствии большинства ионов 3-d переходных металлов, которые извлекаются в свою очередь, из кислых растворов. Коэффициенты селективности извлечения свинца(II) на сорбенте 5 по отношению к меди(II), никелю(II), кобальту(II), цинку(II), кадмию(II) достигают шести порядков. Для сорбента 6 эти величины ниже не более чем на один порядок (таблицы 14-15).

Сорбент 6 позволяет селективно извлекать Bi(III) (0.1–2 моль/дм³ HCl), Pt(IV) (pH=2) и Pb(II) (pH>3). Ионы двухвалентных Co, Ni, Cu и Zn сорбируются из щелочных растворов, коэффициент распределения для меди оказывается наибольшим, что позволяет выделять медь на фоне других 3d-металлов в отсутствие свинца.

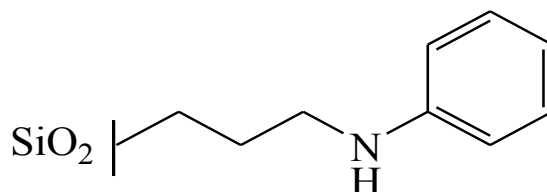
Пиридилалкилированные аминопропилполисилоксаны – новый класс органо-неорганических сорбентов, впервые полученных нами золь-гель-методом. По сравнению с сорбентами, содержащими иминодопропионатные и тиомочевинные группы (донорные атомы O,N и N,S соответственно), сорбенты 7 и 8 имеют функциональные группы, однородные по природе донорных атомов (N,N- лиганды). Таких сорбентов известно немного.

Простейшими представителями этого класса полисилоксанов можно считать аминопропиополисилоксан [67], этилендиаминполисилоксан [68] и диэтилентриаминополисилоксан [121]. Сравнительная характеристика этих сорбентов приведена в таблице 27.

Таблица 27 - Сравнительная характеристика некоторых азотсодержащих функционализированных полисилоксанов

Структурная формула и название сорбента	Ряд селективности	Сорбционная емкость, ммоль/г	Скорость достижения равновесия в системе сорбент-ион металла, час	Лит-ра
$\text{SiO}_2 \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ аминопропилполисилоксан	$\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	по ионам Cu (II) 2.32 (аммиачный буф. р-р, pH=5.0) 1.25 (ацетатный буф. р-р, pH=5.5)	10 ч. для ионов Cu (II); 48 ч. для ионов Zn (II), Cd (II)	[87]
$\text{SiO}_2 \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ этилендиамин-пропилполисилоксан	$\text{Cu} > \text{Zn} \sim \text{Cd}$ (аммиачный буф.р-р, pH=5.0)	авторами не определялась	24 ч. для ионов Cu (II); 48 ч. для ионов Zn (II), Cd (II)	[68]
$\text{SiO}_2 \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ диэтилентриамино-пропилполисилоксан	$\text{Co} > \text{Ni} \geq \text{Cu}$	Сложно сделать вывод о сорбционной емкости и скорости достижения равновесия, поскольку сорбент очень быстро гидролизует в растворе.		[121]

Ряд работ [122,123,124,125] посвящен синтезу, изучению структурных и сорбционных свойств анилинпропилполисилоксана:



Поверхностно-структурные характеристики сорбента исследованы по методу ВЕТ и ВЖН: определена удельная площадь поверхности ($80 \text{ м}^2/\text{г}$), установлено, что исследуемый полисилоксан является мезопористым.

В таблице 28 приведены сорбционные свойства анилинпропилполисилоксана по отношению к ионам тяжелых металлов, изученные в различных работах.

Таблица 28 - Сорбционные свойства анилинпропилполисилоксана

Ряд селективности	Сорбционная емкость, ммоль/г	Скорость установления равновесия в системе "ион металла-сорбент", мин	Лит-ра
Co>Zn>Cd (pH=5.5)	0.31 (по ионам Co(II)), 0.11 (по ионам Cd(II)), 0.34 (по ионам Zn(II))	15 (для всех изученных ионов)	[123]
Ni>Mn	0.47±0.06 (по ионам Ni(II)), 0.35±0.01 (по ионам Mn(II))	20 (ионы Ni(II)) 30 (ионы Mn(II))	[124]
Zn>Cu>Cd (pH=5.5) Cu>Zn>Cd (при C(Ме) _{исх} <1.8 ммоль/дм ³)	0.34 (по ионам Zn(II)), 0.13 (по ионам Cu(II)), 0.11 (по ионам Cd(II))	Кинетика сорбции не изучалась	[125]

Авторами работ [69, 126] получены полисилоксаны, модифицированные макроциклическими молекулами (рисунок 34):

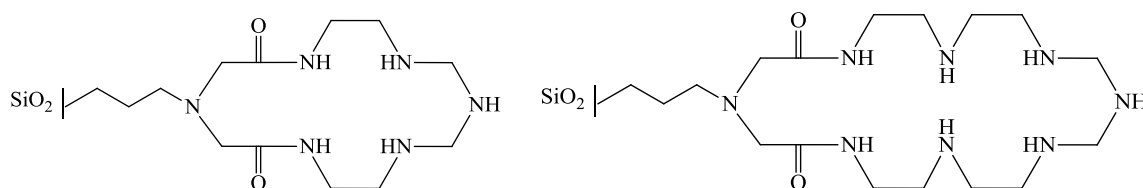


Рисунок 34 - Полисилоксаны, модифицированные макроциклическими молекулами (PM-1 и PM-2)

Сорбционные свойства полисилоксанов приведены в таблице 29.

Таблица 29 - Сорбционные свойства полисилоксанов, модифицированных макроциклическими молекулами [69,126].

Сорбент	[a], ммоль/г				
	Fe(III)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
PM-1	1.78	1.95	1.58	1.44	1.15
PM-2	1.56	2.21	1.72	1.61	1.45

При изучении кинетики сорбции ионов тяжелых металлов полисилоксанами, модифицированными макроциклическими группами, установлено, что равновесие в системе «сорбент-ион металла» достигается в течение 48 часов.

Таким образом, полисилоксаны, с функциональными группами, содержащими донорные атомы азота, в ряде случаев проявляют селективность при извлечении ионов меди (II). Следует отметить, что в большинстве случаев поведение данного класса полисилоксанов подчиняется ряду Ирвинга-Вильямса.

Установлены значения сорбционной емкости по ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II), которые составили 2.089 ммоль/г, 1.735 ммоль/г, 1.511 ммоль/г и 1.040 ммоль/г соответственно. Сравнение с литературными данными показало, что по данному параметру пиридилэтилированный аминпропилполисилоксан (сорбент 7) превосходит вышеупомянутые по литературным источникам сорбенты. Определен ряд сродства ионов переходных металлов к ПЭАППС: $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$. Повышенное сродство сорбента 7 к ионам меди(II) подтверждено определением констант устойчивости поверхностных комплексов: $\text{Cu(II)} (4.03) > \text{Zn(II)} (2.56) > \text{Co(II)} (1.89) > \text{Ni(II)} (1.19)$. В скобках указаны логарифмы констант устойчивости соответствующих комплексов.

Все вышеуказанные данные позволяют перейти к рекомендациям по практическому использованию изученных сорбентов.

3.2 Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики

Результаты, полученные в ходе реализации данного проекта были использованы для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения содержания меди(II) в водопроводной воде. Эти методики могут быть использованы в лабораториях санитарного контроля промышленных предприятий, лабораториях системы эколого-аналитического мониторинга и других лабораториях, занимающихся анализом водных объектов.

Предварительное концентрирование меди может быть осуществлено с использованием сорбентов 1 и 7 (см. разделы 2.3 и 2.4)

4 Публикации результатов НИР

4.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию



Экспертное заключение о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) _____
химического факультета _____
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью «Новые гибридные сорбционные материалы на основе функционализированных полисилоксанов» авторов: Л. К. Неудачиной, А. Я. Голуба, Ю. Г. Ятлука, В. А. Осиповой, Ю. А. Бердогоина, Е. М. Горбуновой, Л. В. Адамовой, О. В. Коряковой, М. В. Кузнецова
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал
может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт) _____
декан химического факультета _____ В.А. Черепанов
(подпись)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невряева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г. Гришин
(подпись)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГБОУ «УрГУ»



**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) _____
химического факультета
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев рукопись авторов Неудачиной Л.К., Петровой Ю.С., Засухина А.С., Осиповой В.А., Горбуновой Е.М., Лариной Т.Ю. «Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном» на 21 листе
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует
(следует ли)

получить разрешение _____
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал _____
может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт) _____
декан химического факультета _____ В.А. Черепанов
(подпись)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г. Гришин
(подпись)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ «УрГУ»


(подпись) А.О. Иванов

« 03 » марта 2011 г.



**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) _____
химического факультета _____
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью «Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов» авторов: Л.К. Неудачиной, А.В. Пестова, Н.В. Барановой, В.А. Старцева, на 13 листах

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал _____
может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

декан химического факультета


(подпись)

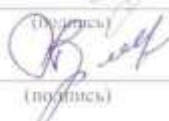
В.А. Черепанов

Главный специалист ОНТИ УНИ


(подпись)

Н.П. Невраева

Начальник Первого отдела


(подпись)

А.Г. Гришин

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ «УрГУ»


А.О. Иванцов
(подпись)

2010 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) _____
химического факультета
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образова-
ния «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью
«Термическая устойчивость новых гибридных сорбционных материалов» авторов: Л.К.
Неудачиной, А.Я. Голуба, Ю.Г. Яглука

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной
тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального харак-
тера и «ноу-хау».

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал

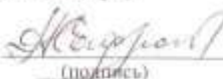
может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения

совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Заместитель руководителя


(подпись)

А.П. Сафронов

Главный специалист ОНТИ УНИ


(подпись)

Н.П. Невраева

Начальник Первого отдела


(подпись)

А.Г. Гришин

4.2 Копии статей, опубликованных в журналах ВАК

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

© 2011 г. Л. К. Неудачина*, А. Я. Голуб*, Ю. Г. Ятлук**, В. А. Осипова**, Ю. А. Бердюгин**,
Е. М. Горбунова*, Л. В. Адамова*, О. В. Корякова**, М. В. Кузнецов***

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

**Институт органической химии им. И.Я. Постовского УрО Российской академии наук, Екатеринбург

***Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, Екатеринбург

e-mail: Ludmila_Neudachina@usu.ru

Поступила в редакцию 07.06.2010 г.

Золь–гель-методом впервые синтезированы гибридные органо-неорганические сорбционные материалы на основе полисилоксана, модифицированного амино- и тиокарбамидными группами. Структура сорбентов подтверждена методами РФЭС и ИК-спектроскопии. Исследованы термическая устойчивость и механизм разрушения образцов. Рассчитаны структурно-адсорбционные характеристики сорбентов. Показано, что введение аминогрупп в структуру полисилоксана приводит к получению эффективного сорбента для извлечения Pb(II) и позволяет отделить Cu(II) и Zn(II) от Co(II) и Ni(II). Тиокарбамидированный полисилоксан селективно сорбирует Bi(III) (0,1–2 М HCl), Pt(IV) (pH 2) и Pb(II) (pH > 3), а также двухвалентные Co, Ni, Cu и Zn из щелочных растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Полисилоксаны являются уникальными современными неорганическими материалами, широко применяемыми в промышленности в качестве смазок, покрытий, адгезивов. Модифицированные полисилоксаны также используются в газовой хроматографии [1], применяются в качестве компонентов мембран в потенциометрических сенсорах [2]. Изучение свойств органо-неорганических материалов на основе соединений кремния для использования их в качестве хелатообразующих сорбентов началось сравнительно недавно [3]. Химически модифицированные кремнеземы хорошо зарекомендовали себя в концентрировании ионов переходных и благородных металлов благодаря высоким массообменным характеристикам, возможности закрепления практически любых функциональных групп [4]. Из всех органо-неорганических сорбентов наибольшей обменной емкостью обладают полисилоксаны. Предпочтительным способом их получения является золь–гель-метод, который позволяет получить сорбенты с контролируемой пористой структурой, снизить степень набухания материалов, решить проблему разрушения матрицы при протекании необратимых реакций по привитым группам и обеспечить равномерное распределение сорбционных центров на поверхности матрицы [4]. Ранее было показано [5], что полисилоксаны, модифицированные тиомочевинными фрагментами, эффективно извлека-

ют платину из разбавленных растворов. Однако систематического исследования состава и структурно-адсорбционных параметров этих сорбентов не проводилось. Не изучалась и сорбция ионов переходных металлов на подобных полисилоксанах. Наибольший интерес представляет физико-химическая аттестация и изучение сорбционных свойств генетически связанных сорбционных материалов; немодифицированного полисилоксана (НМПС, сорбент I), аминопропилполисилоксана (АППС, сорбент II); аминопропилполисилоксана, модифицированного тиомочевинными группами (ПСХМТ, сорбент III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза сорбентов были использованы (3-аминопропил)триэтоксисилан (АПТЭС, 98%, *Sigma-Aldrich*) и тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%, *Acros Organics*).

Синтез НМПС. 31,25 г (150 ммоль) ТЭОС смешивали с 4,12 см³ (50 ммоль) пропиламина и при охлаждении добавляли 10 см³ (550 ммоль) воды. Образовавшийся гель промывали водой при 70–80°C до массового содержания азота менее 1%, измельчали и сушили при 100°C до постоянной массы, получили 7,21 г НМПС.

Синтез АППС. 6,25 г (30 ммоль) ТЭОС при охлаждении смешивали с 1,5 см³ (83 ммоль) воды и приливали 3,49 см³ (15 ммоль) АПТЭС. Полученный

гель сушили при 100°C до постоянной массы, промывали водой и снова сушили. Выход продукта составил 3,28 г

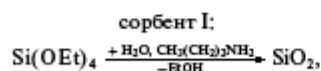
Синтез ПСХМТ. 5,20 г (17 ммоль) АППС и 0,45 см³ (19 ммоль) соляной кислоты растирали в ступке, добавляли 0,42 см³ (19 ммоль) тиоцианата аммония и снова растирали, нагревали при 150°C до постоянной массы (≈ 2 ч), охлаждали, промывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили при 100°C до постоянной массы. Выход ПСХМТ – 5,84 г.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Thermo Nicolet 6700 в области 400–4000 см⁻¹. Исследование рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) ПСХМТ проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB МК II (немонохроматическое излучение MgK_{α1,2} с $h\nu = 1253,6$ эВ). Термическую устойчивость образцов оценивали с использованием газоаналитической системы Netzsch STA 409 Luxx/QMS 403 C Aeolos в интервале температур 40–800°C в токе аргона при скорости нагревания 10°C/мин. Структурно-адсорбционные характеристики рассчитывали по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, измеренным с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Tristar 3020.

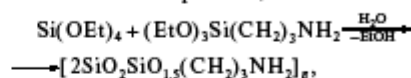
Для приготовления раствора платины (IV) навеску металлической платины при нагревании растворяли в “царской водке”, раствор упаривали досуха, добавляли концентрированную соляную кислоту и кристаллический хлорид натрия, снова упаривали досуха, сухой остаток растворяли в соляной кислоте (1:1) и доводили в мерной колбе до метки водой. Рабочие растворы металлов готовили из соответствующих солей квалификации не ниже “х.ч.” Растворы стандартизировали комплексонометрически. Для поддержания кислотности сорбционных растворов использовали универсальную буферную смесь. Точные значения pH растворов контролировали с помощью иономера И-130М. Фоновый электролит – хлорид калия. Сорбционные растворы выдерживали в контакте с сорбентом в течение 2 ч. Количество сорбированного металла рассчитывали по разнице исходной и равновесной концентраций. Последнюю после разделения фаз определяли спектрофотометрически (Helios-α) и спектрометрически (AES-ICAP 6500 и AAC Solaar M6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

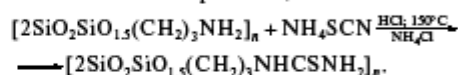
Сорбенты синтезировали в соответствии со следующими схемами:



сорбент II:



сорбент III:



Сорбент II ($[2\text{SiO}_2\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_n$) получали золь-гель-методом (гидролитической сополиконденсацией ТЭОС и АПТЭС). Обычно стадия гидролиза протекает в присутствии катализатора, в качестве которого используется ацетат ди(н-бутил)олова [6]. Однако в этом случае гелеобразование замедляется и существует вероятность образования двух фаз, что ведет к последующему неомогенному гелированию. Кроме того, инкорпорирование катализатора в ксерогели может уменьшать пористость. Использование в этой системе в качестве катализаторов кислот и щелочей [7] не является необходимым, т.к. функцию основания несет аминогруппа АПТЭС. Благодаря использованию в качестве катализатора фторида аммония [8] в присутствии метанола переход золь \rightleftharpoons гель ускоряется и граница раздела фаз не появляется, однако в этом случае полисилоксаны только при избыточном количестве исходного ТЭОС имеют пористую структуру. В то же время увеличение соотношения алкоксисиланов приводит к уменьшению диаметра пор [8], что может затруднять извлечение крупных ионов. В связи с изложенным синтез сорбента проводился нами в отсутствие катализатора. Так как аминопропильные группы рассматривали в качестве автокаталитических компонентов [7], сорбент I синтезировали в присутствии пропиламина.

Синтез сорбента III ($[2\text{SiO}_2\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}_2)_3\text{NHCSNH}_2]_n$) заключался в модифицировании аминогрупп сорбента II остатками тиомочевины.

Полученные нами сорбенты представляют собой белые (I и II) или желтоватые (III) порошкообразные вещества. Заниженное, в сравнении с расчетным (таблица), содержание атомов в III свидетельствует о наличии в данном сорбенте существенного количества поглощенной воды. Отношение C/S повышено относительно ожидаемого, что может быть связано с наличием в структуре сорбента III аминопропильных групп, не прореагировавших с тиоцианатом аммония. Отношение N/S (2,38) несколько выше, чем можно было ожидать из структуры тиомочевинного фрагмента, что подтверждает наличие немодифицированных аминогрупп.

Элементный анализ полисилоксанов

Сорбент	Данные элементного анализа, мас. %: найденно (вычислено)					C/N, моль/моль	C/S, моль/моль	Концентрация привитых групп*, ммоль/г
	Si	C	H	N	S			
I	42,00 (46,74)	2,18 (—)	0,89 (—)	0,6 (—)	—	4,24 (—)	—	0,43 (—)
II	34,68 (36,57)	15,04 (15,64)	3,41 (3,50)	5,28 (6,10)	—	3,32 (2,99)	—	3,77 (4,57)
III	30,71 (29,13)	12,02 (16,61)	3,06 (3,14)	6,12 (9,73)	5,85 (11,08)	2,29 (1,99)	5,48 (3,99)	2,18 (2,91)

* Рассчитана по данным элементного анализа (из соотношения реагентов).

Содержание привитых групп позволяет оценить максимальную сорбционную емкость сорбента при условии заполнения сорбентом монослоя.

Возникновение в ИК-спектрах (рис. 1а) интенсивной полосы поглощения в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с плечом со стороны более высоких частот ($1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) связывают с валентными колебаниями силоксановых связей матрицы, к которой привиты молекулы с метиленовыми группами [9]; присутствие последних подтверждается и наличием полосы поглощения около 800 см^{-1} [10]. Группа полос поглощения наблюдается в области валентных колебаний связей C—H ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). Широкую полосу при $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ нельзя однозначно отнести к колебаниям O—H или N—H-связей, однако во всех спектрах присутствует полоса $\delta(\text{OH})$ при $1620\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, колебания $\delta(\text{NH})$ при 1560 см^{-1} характерны для азотсодержащих образцов. Связи Si—O(H) обнаруживают себя в спектре около $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$. Идентифицировать наличие тиомочевинных групп в структуре ПСХМТ не удается в силу перекрывания тиоамидных полос: $\nu(\text{C—N}) + \nu(\text{C=S})$ с $\nu(\text{Si—O—Si})$; $\nu(\text{C=S})$ с $\nu(\text{Si—C})$; $\nu(\text{N—C—N})$ с $\delta(\text{NH}_2)$.

На рис. 2а представлен обзорный РФЭС-спектр поверхности ПСХМТ. Энергии связи ($E_{\text{св}}$) электронных уровней Si2p и O1s ($102,7$ и $532,3\text{ эВ}$ соответственно) близки к значениям, определенным для полидиметилсилоксана [11] и аминопропил-полисилоксана [12], но отличаются от энергий связи этих элементов в силикагелях (Si2p — $103,3\text{ эВ}$, O1s — $533,3\text{ эВ}$ [13]). Спектр C1s описывается двумя максимумами при $284,6$ и $286,8\text{ эВ}$. Данные состояния, по-видимому, связаны с поверхностными углеводородными загрязнениями. Фотоэлектронный спектр азота N1s (рис. 2б) свидетельствует о присут-

ствии в составе ПСХМТ форм NH_3^+ ($399,60\text{ эВ}$, $\approx 88\%$) и NH_2 ($398,15\text{ эВ}$, $\approx 12\%$). В образце также обнаруживаются сера и хлор: соответствующие максимумы S2p и Cl2p наблюдаются при $\approx 162,0$ и $198,0\text{ эВ}$.

Изотермы низкотемпературной адсорбции—десорбции азота имеют S-образный вид с петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса (в областях давлений $0,65\text{--}0,95$; $0,8\text{--}1,0$; $0,45\text{--}0,95$ в случае I, II и III, соответственно) и по классификации ИЮПАК [14] могут быть отнесены к IV типу. Такие изотермы характерны для мезопористых сорбентов и описывают процесс полимолекулярной адсорбции, сопровождающейся капиллярной конденсацией. Петля гистерезиса типа H1 [14] в случае АППС связана с наличием пористой структуры и отражает существование однородно упакованных агломератов приблизительно одинаковых по размерам сферических частиц. Распределение пор по размерам (рис. 3, кривая II) относительно широкое. Форма петли гистерезиса типа H2 на изотерме ПСХМТ типична для многих пористых адсорбентов (например, неорганических оксидов или пористых стекол), но описание структурных характеристик образца затруднено [14]. Кривая III (рис. 3) показывает узкое распределение пор, вместе с тем пик имеет небольшое правое плечо за счет наличия двух типов пор. На изотерме НМПС отмечается петля гистерезиса типа H4, отражающая наличие щелеподобных пор. Распределение пор относительно узкое с четким левым плечом (рис. 3, кривая I).

Средний диаметр пор убывает в ряду АППС ($d_{\text{пор}} = 19,3\text{ нм}$) — НМПС ($d_{\text{пор}} = 10,7\text{ нм}$) — ПСХМТ ($d_{\text{пор}} = 5,7\text{ нм}$). В той же последовательности уменьшается и объем пор. При этом удельная площадь поверхности в ряду АППС—ПСХМТ—НМПС увели-

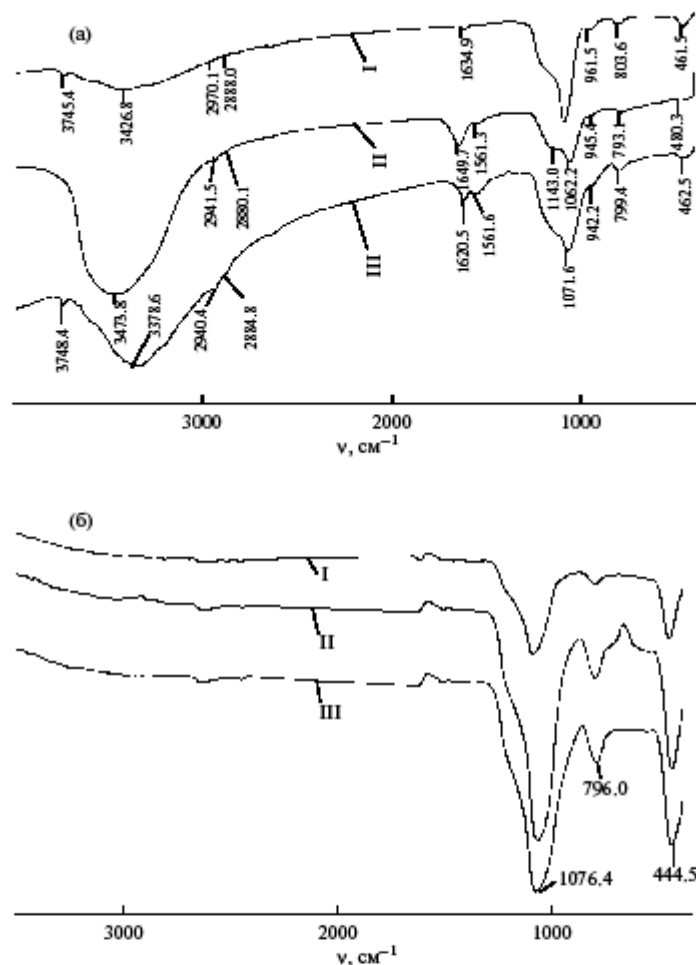


Рис. 1. ИК-спектры НМПС (I), АППС (II) и ПСХМТ (III) исходных образцов (а); после термической обработки при 800°С (б).

чивается. Диаметр пор для всех образцов лежит в интервале от 2 до 50 нм, поэтому, согласно классификации Дубинина, исследуемые сорбенты относятся к мезопористым.

Удельная поверхность (НМПС – 113,1 м²/г; АППС – 77,8 м²/г; ПСХМТ – 107,2 м²/г) оказывается ниже по сравнению с модифицированными кремнеземами [15], однако существенно превышает площадь поверхности полисилоксана, полученного авторами [8].

Первый участок потери массы, при 100–130°С, присутствует на ДТГ всех сорбентов (рис. 4) и связан с удалением физически сорбированной воды, что подтверждается эндотермическими эффектами на кривых ДТА. В температурном интервале 170–430°С происходит термическое окисление концевых аминных и тиомочевинных групп, что приводит к убыли массы всех сорбентов, особенно ПСХМТ. При температурах выше 400°С происходит полное выгорание оставшейся органической части. С этим связано появление экзотермических эффектов на

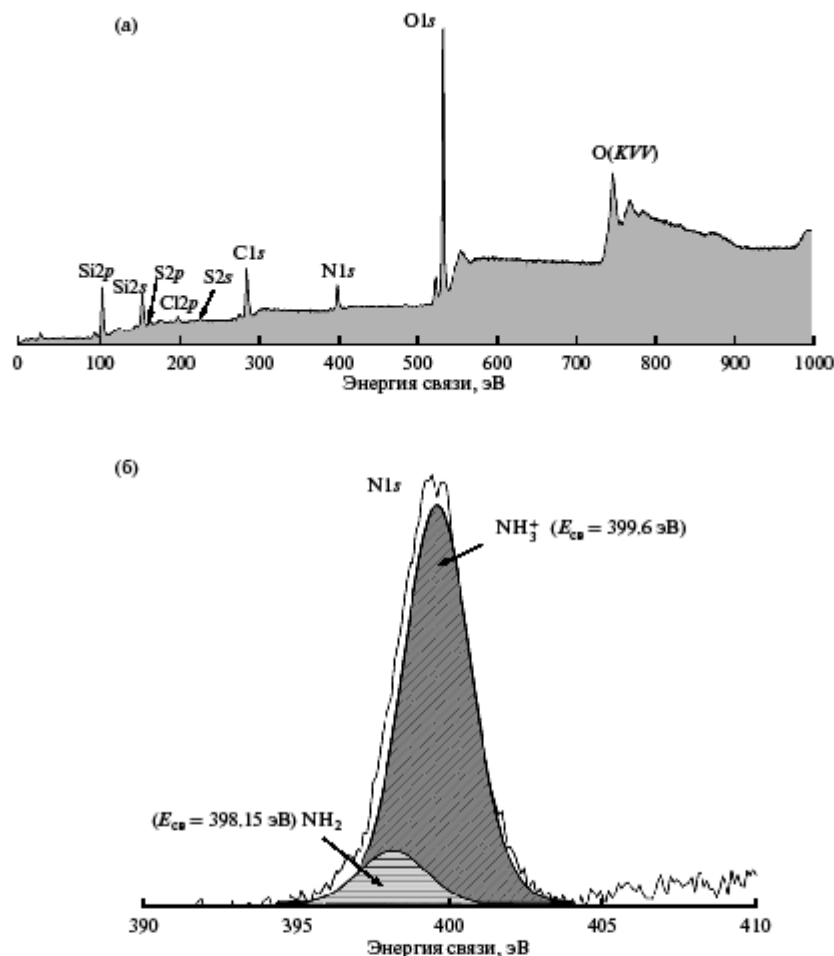


Рис. 2. Обзорный РФЭС-спектр (а) и РФЭС-спектр N1s-уровня азота (б) ПСХМТ (в качестве возбуждающего излучения использована линия MgK_{α} (1253,6 эВ)).

кривых ДТА. Кроме того, при этих температурах может иметь место конденсация остаточных силанольных групп. Предполагаемый механизм разрушения образцов подтвержден масс-спектрометрически. Суммарная убыль массы АППС достигает 26% и практически соответствует убыли массы (около 24%), рассчитанной в предположении, что все привитые группы элиминируются, а силанольные — конденсируются. Аналогичная картина наблюдается для ПСХМТ. Количественное выгорание функ-

циональных групп подтверждается ИК-спектрами (рис. 16): колебания связей O—H, N—H, C—H исчезают и остаются лишь полосы колебаний связей силоксанового скелета. Косвенно термическая устойчивость самой матрицы в исследуемом интервале температур подтверждается и малой убылью массы немодифицированного полисилоксана, не превышающей 10%.

Специфика сорбционных свойств данных материалов наглядно проявляется на зависимостях ко-

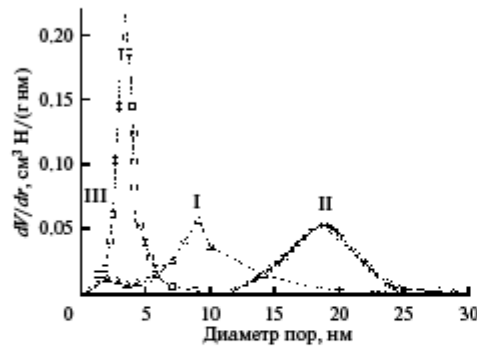


Рис. 3. Кривые распределения пор НМПС (I), АПС (II) и ПСХМТ (III) по размерам.

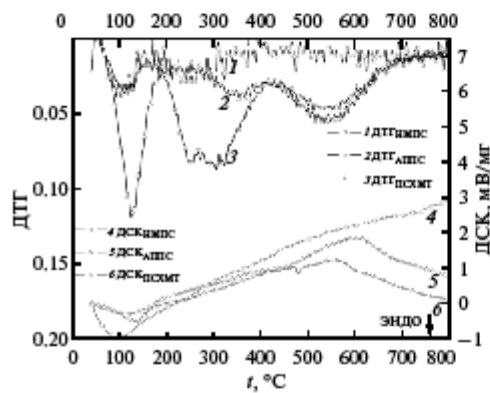


Рис. 4. Термоаналитические кривые НМПС (1 – ДТГ, 4 – ДСК), АПС (2 – ДТГ, 5 – ДСК) и ПСХМТ (3 – ДТГ, 6 – ДСК).

эффицентов распределения ионов тяжелых металлов и платины (IV) от pH раствора (рис. 5). Сорбент I не селективен ни к одному из изученных ионов (рис. 5, I). Введение аминогрупп в структуру полисилоксана (сорбент II) приводит к получению очень эффективного сорбента для извлечения Pb(II) (коэффициент распределения для свинца достигает 4 порядков (рис. 5, II); возможно также отделение Cu(II) и Zn(II) от Co(II) и Ni(II) при pH 7–10. Сорбент III (рис. 5, III) позволяет селективно извлекать Bi(III) (0,1–2 моль/дм³ HCl), Pt(IV) (pH 2) и Pb(II) (pH > 3). Ионы двухвалентных Co, Ni, Cu и Zn сорбируются из щелочных растворов, коэффициент распределения для меди оказывается наибольшим, что позволяет выделять медь на фоне других 3d-металлов в отсутствие свинца.

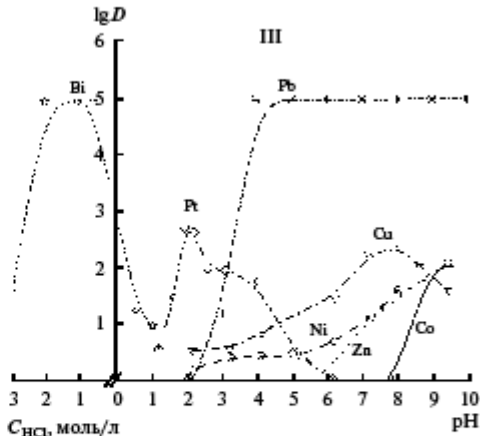
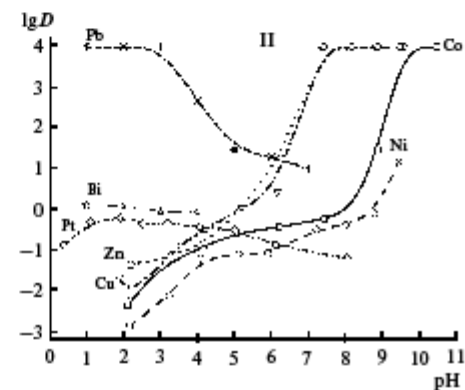
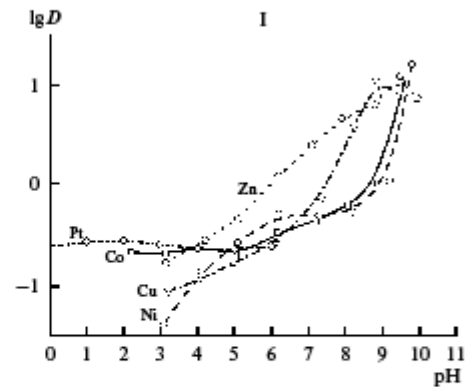


Рис. 5. Кислотно-основные зависимости сорбции ионов металлов НМПС (I), АПС (II) и ПСХМТ (III); $g_{\text{сорб}} = 0,0200 \text{ г}$; $0,100 < d_{\text{жри}} < 0,075 \text{ мм}$; $\tau = 2 \text{ ч}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые золь–гель-методом синтезированы мезопористые полисилоксаны с высокой удельной поверхностью. Матрица сорбентов термически устойчива до 800°C, наличие различных функциональных групп снижает термостойкость материалов. Полисилоксан, функционализированный аминогруппами, является эффективным сорбентом для извлечения свинца. Введение тиокарбамидных групп обуславливает возможность использования сорбента для извлечения “мягких” кислот Льюиса, таких как висмут и платина.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы” (ГК № П1278 от 23 июля 2009 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Nasser A.A., Parish R.V.* Solid Polysiloxane Ligands Containing Glycine- or Iminodiacetate-Groups: Synthesis and Application to Binding and Separation of Metal Ions // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, № 19, P. 3463–3466.
2. *Colilla M., Darder M., Aranda P. et al.* Amino-polysiloxane Hybrid Materials as Carbon Composite Electrodes for Potentiometric Detection of Anions // *J. Mater. Chem.* 2005, V. 15, P. 3844–3851.
3. *Zub Yu.I., Parish R.V.* Functionalized Polysiloxane Sorbent: Orepation, Structure, Properties and Use // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996, V. 99, P. 285–299.
4. *Кудрявцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисицкий Г.В.* Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей // *Успехи химии.* 1989, Т. 58, № 4, С. 684–709.
5. *Голуб А.Я., Неудачина Л.К., Ятук Ю.Г., Бердугин Ю.А.* Исследование сорбции ионов платины(IV) новым кремнийорганическим сорбентом, содержащим силпропилтиомочевинные группы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006, Т. 6, №. 6, С. 1151–1156.
6. *Khanb I.S., Parish R.V.* Insoluble Ligands and Their Application: I. A Comparison of Silica-Immobilized Ligands and Functionalized Polysiloxanes // *J. Organom. Chem.* 1989, V. 369, P. 9–16.
7. *El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M.* A Review on Polysiloxane-Immobilized Ligand Systems: Synthesis, Characterization and Applications // *J. Organom. Chem.* 2007, V. 692, P. 2861–2886.
8. *Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.И. и др.* Влияние соотношения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое // *Журн. физ. химии.* 2006, Т. 80, № 6, С. 1071–1077.
9. *Safa K., Bahadori A., Tofighfarzadeh S., Nasiriazizi M.* Trisyl Modification of Epoxy- and Chloromethyl-Polysiloxanes // *J. Iran. Chem. Soc.* 2008, V. 5, № 1, P. 37–47.
10. *Bois L., Bonhomme A., Ribes A. et al.* Functionalized Silica for Heavy Metal Ions Adsorption // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003, № 221, P. 221–230.
11. *Beamson G., Briggs D.* High resolution XPS of Polymers. The Scienta ESCA300 Database, N.Y.: Wiley, 1992.
12. *El-Nahhal I.M., Chechmi M.M., Cordier C., Dodin G.* XPS, NMR and FTIR Structural Characterization of Polysiloxane-Immobilized Amine Ligand System // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000, V. 275, P. 142–146.
13. *Noller H., Lercher J.A., Vinek H.* Acidic and Basic Sites of Maim Group Mixed Metal Oxides // *Mater. Chem. Phys.* V. 18, № 5–6, P. 577–593.
14. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
15. *Лосев В.Н.* Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Томск: ТПУ, 2007. 43 с.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННЫМ АМИНОПРОПИЛПОЛИСИЛОКСАНОМ

*Л.К. Неудачина¹, Ю.С. Петрова¹, А.С. Засухин¹, В.А. Осипова²,
Е.М. Горбунова¹, Т.Ю. Ларина¹*

¹Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51
Ludmila.Neudachina@usu.ru

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620219, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С.Ковалевской, д. 20

Поступила в редакцию 20 января 2011 г.

Изучена кинетика сорбции ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) полисилоксаном, содержащим 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы (ПЭАППС), при индивидуальном и совместном присутствии ионов в растворе. На основании обработки интегральных кинетических кривых сорбции уравнениями диффузионной кинетики установлено, что процесс сорбции идет в смешаннодиффузионном режиме. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента.

Варьирование времени контакта фаз в статических условиях позволяет выделить условия преимущественного извлечения меди (II) и цинка (II) (время перемешивания 4 часа, аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 8.5), либо группового концентрирования изученных ионов тяжелых металлов.

Проведена апробация ПЭАППС для определения ионов металлов в водопроводной воде.

Ключевые слова: кинетика сорбции, функционализированный полисилоксан, ионы тяжелых металлов.

Неудачина Людмила Константиновна – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: свойства и аналитическое применение координационных соединений новых комплексонов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов переходных металлов.

Автор более 80 статей, 2 авторских свидетельств СССР и 3 патентов РФ

Петрова Юлия Сергеевна – студентка магистратуры кафедры аналитической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: сорбционное концентрирование элементов.

Автор 2 статей.

Засухин Антон Сергеевич – аспирант 3 года обучения кафедры аналитической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: физико-химические свойства модифицированных полисилоксанов, ионселективные электроды, потенциометрические методы анализа, хроматография.

Автор 2 статей.

Осипова Виктория Александровна – аспирант, м.н.с. лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Область научных интересов кремний, титан-органические соединения, реакции этерификации.

Автор 6 статей.

SORPTION KINETICS OF HEAVY METAL IONS BY POLYSILOXANE FUNCTIONALIZED WITH 2-AMINOETHYLPYRIDINE GROUPS

L.K. Neudachina¹, Yu.S. Petrova¹, A.S. Zasukhin¹, V.A. Osipova², E.M. Gorbunova¹,
T.Yu. Larina¹

¹Gorky Ural State University
51 Lenin Street, Ekaterinburg 620083, Russia
Ludmila.Neudachina@usu.ru

²Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Russian Academy of Sciences (Ural Division)
20 S. Kovalevskaya Street, Ekaterinburg 620219, Russia

Sorption kinetics of copper (II), cobalt (II), nickel (II) and zinc (II) ions by polysiloxane containing 2-aminoethylpyridine functional groups (PEAPPS) have been studied at individual and simultaneous presence of ions at a solution. Fitting of sorption curves by the diffusion kinetics equations have been carried out. It was established that sorption process goes in mixed diffusion mode. Application of chemical kinetics models has shown that the stage of chemical interaction of metal ions with sorbent functional groups also makes contribution to the general rate of sorption process. The variation time of phases contact in static conditions allows to determine conditions for preferential extraction of copper (II) and zinc (II) (shaking time within 4 hours, ammonia-acetic buffer solution, pH = 6.5), or group concentrating of the studied heavy metal ions.

Approbation of PEAPPS for definition of metal ions in tap water has been carried out.

Keywords: sorption kinetics, functionalized polysiloxane, heavy metal ions.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННЫМ АМИНОПРОПИЛПОЛИСИЛОКСАНОМ

**Л.К. Неудачина¹, Ю.С. Петрова¹, А.С. Засухин¹, В.А. Осипова²,
Е.М. Горбунова¹, Т.Ю. Ларина¹**

¹Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51
Ludmila.Neudachina@usu.ru

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620219, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С.Ковалевской, д. 20

Поступила в редакцию 20 января 2011 г.

Изучена кинетика сорбции ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) полисилоксаном, содержащим 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы (ПЭАППС), при индивидуальном и совместном присутствии ионов в растворе. На основании обработки интегральных кинетических кривых сорбции уравнениями диффузионной кинетики установлено, что процесс сорбции идет в смешаннодиффузионном режиме. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента.

Варьирование времени контакта фаз в статических условиях позволяет выделить условия преимущественного извлечения меди (II) и цинка (II) (время перемешивания 4 часа, аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 6.5), либо группового концентрирования ионов тяжелых металлов.

Проведена апробация ПЭАППС для определения ионов металлов в водопроводной воде.

Ключевые слова: кинетика сорбции, функционализированный полисилоксан, ионы тяжелых металлов.

Неудачина Людмила Константиновна – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: свойства и аналитическое применение координационных соединений новых комплексонов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов переходных металлов.

Автор более 80 статей, 2 авторских свидетельств СССР и 3 патентов РФ

Петрова Юлия Сергеевна – студентка магистратуры кафедры аналитической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: сорбционное концентрирование элементов.

Автор 2 статей.

Засухин Антон Сергеевич – аспирант 3 года обучения кафедры аналитической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: физико-химические свойства модифицированных полисилоксанов, ионселективные электроды, потенциометрические методы анализа, хроматография.

Автор 2 статей.

Осипова Виктория Александровна – аспирант, м.н.с. лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Область научных интересов: кремний, титан-органические соединения, реакции этерификации.

Автор 6 статей.

Горбунова Елизавета Михайловна – к.х.н., научный сотрудник НИИ ФПМ Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: физико-химические методы исследования твердых неорганических материалов.

Автор 18 статей.

Ларина Татьяна Юрьевна – студентка 5 курса кафедры органической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: золь-гель синтез, сорбенты на основе тетраэтоксисилана.

Автор 1 статьи.

ВВЕДЕНИЕ

Модифицированные полисилоксаны являются перспективным классом сорбентов, представляющих собой кремнийорганическую матрицу с закрепленными на ней функциональными группами [1]. Данные материалы обладают высокой селективностью, химической, термической и механической стабильностью, отсутствием набухания в органических растворителях и с успехом применяются для разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов [2-6].

Скорость достижения равновесия при сорбции, наряду с сорбционной емкостью, селективностью извлечения сорбата, кислотно-основными и комплексообразующими свойствами, является важной характеристикой любого поглотителя и имеет как практическое, так и теоретическое значение. Из интегральной кинетической зависимости сорбции можно определить время, необходимое для установления равновесия в системе «сорбент – раствор соли металла». Эта характеристика позволяет оценить возможность и целесообразность применения сорбента для решения практических задач [7]. Теоретическая обработка кинетических кривых при помощи моделей диффузионной и химической кинетики дает возможность сделать выводы о механизме протекания сорбции, выявить лимитирующие стадии процесса, что также может быть использовано для решения ряда практических вопросов по оптимизации ионообменных процессов [8].

Однако такая обработка кинетических кривых для неорганических сорбентов мало принята. При этом, несмотря на существование ряда работ [3-5], в которых изучается скорость достижения равновесия в системе «полисилоксан – раствор соли металла», исследования по изучению механизма сорбции ионов металлов модифицированными полисилоксанами единичны [9].

Объектом исследования настоящей работы является кремнийорганический сорбент – пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан (ПЭАППС), имеющий в своем составе 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практиче-

ского использования материала, целью настоящей работы является исследование кинетики сорбции ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) ПЭАППС при совместном и индивидуальном присутствии в растворе, а также апробация сорбента для концентрирования ионов металлов из пробы водопроводной воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, идентификация и определение структурно-адсорбционных характеристик ПЭАППС описаны ранее [10]. Синтез полисилоксана осуществлен по золь-гель технологии. Состав и строение целевого вещества доказаны методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Содержание 2-аминоэтилпиридиновых групп в ПЭАППС $C = 2.43$ ммоль/г. Структурно-адсорбционные характеристики ПЭАППС установлены на основании данных по низкотемпературной сорбции азота: удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 121.71$ м²/г, суммарный объем пор $V_{\text{пор}} = 0.32$ см³/г, доминирующий диаметр пор составляет 10-30 нм (мезопоры).

Исходные растворы тяжелых металлов с концентрацией 0.1 моль/дм³ готовили растворением соответствующих навесок солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ марок «Х.ч.» и «Ч.д.а.» в дистиллированной воде. Точную концентрацию металлов определяли комплексонометрическим титрованием [11]. Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходных. Необходимое значение pH создавали аммиачно-ацетатным буферным раствором и контролировали на иономере И-160МИ со стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами.

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС изучали методом ограниченного объема [12]. Для этого в конические колбы помещали 20 мг полисилоксана, 50.0 дм³ раствора нитрата металла с концентрацией иона металла $C(\text{Me(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (где Me = Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb) с pH = 6.5 и оставляли при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени сорбент отделяли на фильтре «синяя лента», опре-

деляли содержание соответствующего металла в маточном растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией на спектрометре Thermo Solar M6. Величину сорбции (a_s , ммоль/г) рассчитывали по формуле: $a_s = (C_i - C_o) \times V/m$, где C_i и C_o – концентрации ионов Me (II) в растворе до и после сорбции соответственно, ммоль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС при совместном присутствии в растворе изучали аналогичным способом за исключением того, что в исходном растворе присутствовали все рассматриваемые ионы.

Апробацию ПЭАППС для концентрирования ионов металлов из пробы водопроводной воды проводили по следующей методике. В химический стакан вместимостью 250 см³ помещали 200 см³ анализируемой воды, 10 см³ концентрированной уксусной кислоты и доводили значение pH раствора концентрированным раствором аммиака до pH = 6.5. После чего переносили содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 1000.0 см³, доводили до метки анализируемой водой. Качественный и количественный анализ воды проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo ICA 6500 и атомно-абсорбционном спектрометре с пламенной атомизацией Thermo Solar M6. Далее в 20 конических колб помещали навески 0.0250 г ПЭАППС, 50.0 см³ подготовленной пробы воды и оставляли при постоянном перемешивании на 4 часа. Затем сорбент отделяли от маточных растворов на фильтре «синяя лента», промывали 2-3 раза дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Далее полисилоксан растворяли в 40 см³ 1 ммоль/дм³ раствора гидроксида натрия и определяли содержание ионов тяжелых металлов в полученном растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов при сорбционном извлечении ионов из раствора является значение кислотности среды, влияющее как на форму, в которой находится в растворе исследуемый ион, так и на состояние ионогенных групп. Используемое в данной работе оптимальное значение кислотности раствора (pH = 6.5) для извлечения исследуемых ионов ПЭАППС установлено нами ранее [13].

На рис. 1 изображены интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС. Из полученных зависимостей видно, что равновесие в системе «ион металла – сорбент» достигается для ионов меди (II) и никеля (II) в течение 4 часов, ионов цинка (II) – 2 часов. Для остальных ионов (кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II)) времени эксперимента (5 часов) недостаточно для достижения равновесия. При этом ионы кадмия (II) и свинца (II) извлекаются ПЭАППС в незначительной степени (рис. 1, кривые 5, 6).

Следует отметить особенность формы кинетической кривой для ионов кобальта (II), которые начинают сорбироваться ПЭАППС лишь по истечении одного часа (рис. 1, кривая 1). Из литературы [14] известно, что ионы переходных металлов склонны к образованию инертных комплексов. Например, в работе [15] отмечается кинетическая инертность комплекса кобальта (II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином, содержащим в своем составе донорные атомы азота и кислорода. Поскольку извлечение ионов тяжелых металлов в настоящей работе происходит из аммиачно-ацетатного буферного раствора, можно предположить образование растворимого кинетически инертного комплекса кобальта (II) с аммиаком и ацетат-анионами, на разруше-

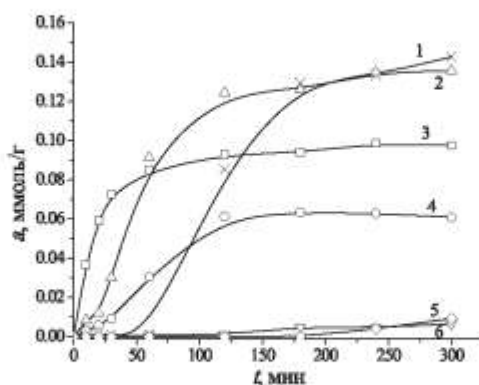


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС: 1 – Co (II), 2 – Ni (II), 3 – Cu (II), 4 – Zn (II), 5 – Pb (II), 6 – Cd (II). Условия измерений: $C_{исх}(Me(II)) = 1 \times 10^{-4}$ ммоль/дм³; аммиачно-ацетатный буферный раствор pH = 6.5; $T = 293 \pm 2$ К.

Таблица 1

Времена достижения равновесия (t) в системе «модифицированный полисилоксан – ион металла»

Полисилоксан	Ион металла	t , ч	Литература
Этилендиаминополисилоксан	Cu(II)	24	[3]
	Zn(II), Cd(II)	48	
Аминопропилполисилоксан	Cu(II)	10	[4]
	Zn(II), Cd(II)	48	
Дикарбоксиметиламинополисилоксан	Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)	48	[5]
Полисилоксаны с функциональными группами иминопропионовых кислот, матрицы которых модифицированы оксидами алюминия, циркония и титана	Cu(II)	1	[9]

ние которого, вероятно, и затрачивается указанный промежуток времени.

Сравнение времени установления равновесия в системе «полисилоксан – ион металла» с литературными данными (табл. 1) показывает, что скорость достижения равновесия при сорбции ионов меди (II), никеля (II) и цинка (II) ПЭАППС значительно выше, чем в случае большинства полисилоксанов, представленных в работах [3–5]. Вероятно, данное обстоятельство связано с поверхностно-структурными характеристиками исследуемого сорбента: как нами было установлено ранее [10], ПЭАППС является мезопористым материалом с развитой поверхностью.

Первым этапом изучения кинетики ионного обмена является определение наиболее медленной стадии данного процесса. При этом нами использовался кинетический принцип лимитирующей стадии [16, 17].

С целью выяснения механизма процесса сорбции интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС обработаны уравнениями диффузионной кинетики. Полученные зависимости представлены на рис. 2 и 3.

Известно [18], что для внешнEDIFFУЗИОННЫХ процессов кинетическая кривая должна быть линейной, если представить ее в координатах $-\lg(1 - F)$ от t , где t – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как $F = a_t/a_e$, где a_t – количество сорбированного вещества в момент времени t , ммоль/г; a_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль/г. Как следует из рис. 2, кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов исследуемым полисилоксаном описываются прямыми в координатах $-\lg(1 - F)$ от t на начальном этапе сорбции, следовательно, в этот промежуток времени диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость процесса.

Кинетические кривые сорбции, представляя собой зависимости, которые при малых временах контакта фаз являются прямыми, а затем искривляются (рис. 3). Согласно литературным данным [18], это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса.

Таким образом, и диффузия ионов через пленку раствора, и диффузия в зерне сорбента

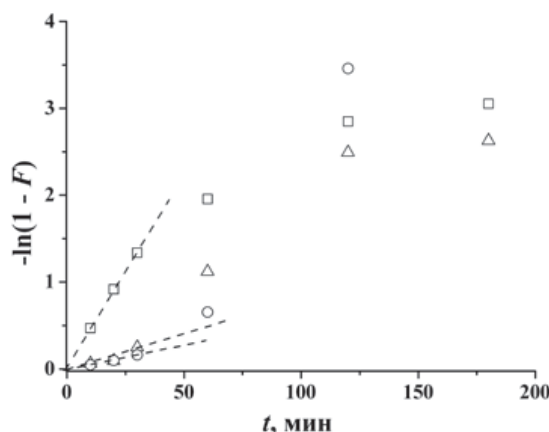


Рис. 2. Зависимость $-\ln(1 - F)$ от t при сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС: (□) – Cu (II), (○) – Zn (II), (Δ) – Ni (II)

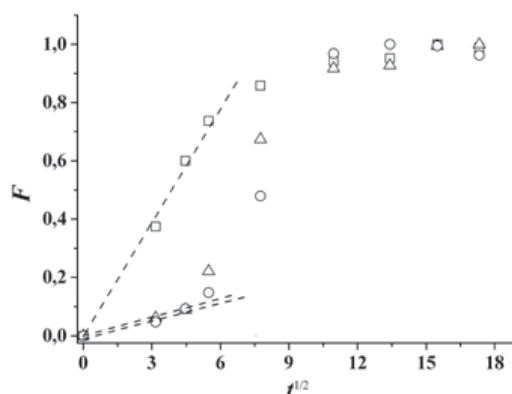


Рис. 3. Зависимость F от $t^{1/2}$ при сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС: (\square) – Cu (II), (\circ) – Zn (II), (Δ) – Ni (II)

вносят свой вклад в общую скорость процесса, следовательно, сорбция ионов тяжелых металлов ПЭАППС протекает в смешаннодиффузионном режиме.

В случае хелатных сорбентов значительный вклад в кинетику ионного обмена может вносить также стадия химической реакции между сорбируемыми ионами и функциональными группами поглотителей. При этом исследования, посвященные этой стадии процесса взаимодействия «сорбент – раствор соли металла» применительно к модифицированным полисилоксанам, единичны [9]. Поэтому следующим

этапом обработки экспериментальных данных было применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии. К таким моделям относятся модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модифицированного второго порядка и Еловича (табл. 2) [19, 20].

Для определения значений параметров данных моделей проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета Origin 8.0 [21]. Для установления модели, оптимально описывающей сорбцию ионов металлов ПЭАППС, сравнивали коэффициенты корреляции R^2 для каждого иона (табл. 2).

Таблица 2

Уравнения моделей химической кинетики

№ п/п	Модель	Интегральная форма уравнения
1	Псевдо-первого порядка	$a_t = a_e (1 - e^{-k_1 t})$
2	Псевдо-второго порядка	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$
3	Модифицированного второго порядка	$a_t = a_e \cdot \left(1 - \frac{1}{b + k_2' \cdot t} \right)$
4	Еловича	$a_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t)$

Примечание: a_e и a_t – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (ммоль/г); k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка (мин⁻¹); k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка (г/(ммоль·мин)⁻¹); k_2' – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка (мин⁻¹); b – параметр уравнения модифицированного второго порядка, $b \leq 1$; α – начальная скорость сорбционного процесса (г/(ммоль·мин)⁻¹); β – константа уравнения Еловича (г/(ммоль⁻¹)).

Таблица 3

Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС моделями химической кинетики

Ион металла	r^2			
	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель модифицированного второго порядка	Модель Еловича
Cu (II)	0.994	0.995	0.991	0.963
Co (II)	0.991	0.982	0.973	0.969
Ni (II)	0.961	0.948	0.948	0.932
Zn (II)	0.907	0.880	0.871	0.856

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что сорбция ионов меди (II) ПЭАППС наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка. Однако разница между коэффициентами корреляции для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка невелика. Сорбция ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка.

Следует отметить, что уравнение модели псевдо-первого порядка идентично уравнению для пленочной диффузии. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если же лимитирующей является стадия химической реакции, то скорость сорбции не зависит от вышеперечисленных факторов, а зависит только от концентрации ионов и температуры. Таким образом, в том случае, когда кинетика процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, сорбции предшествует диффузия. Как и модель псевдо-первого порядка, модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае предполагается, что

реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [19].

Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов тяжелых металлов также вносит вклад в общую скорость процесса.

Ранее [13] нами получены данные, указывающие на разницу сорбционного поведения ПЭАППС при индивидуальном и совместном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе. При индивидуальном присутствии в растворе ПЭАППС в наибольшей степени сорбируются никель (II), кобальт (II) и медь (II). Однако в присутствии ряда мешающих ионов тяжелых металлов в широком диапазоне pH ПЭАППС проявляет избирательность при извлечении ионов меди (II). Наибольшее мешающее действие при этом оказывают ионы цинка (II) в нейтральных и слабощелочных растворах. В условиях эксперимента извлечение ионов кобальта (II) и никеля (II) значительно ниже, чем их извлечение из индивидуальных растворов.

Принимая во внимание это отличие для оценки возможности применения исследуемого

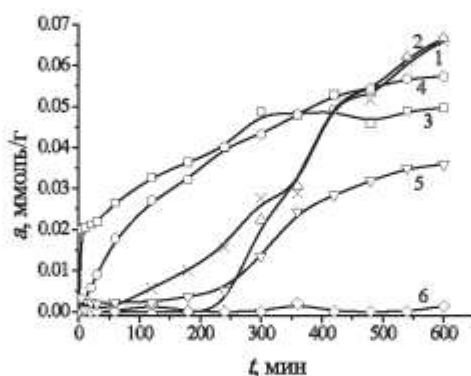


Рис. 4. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС (одновременное присутствие ионов в растворе): 1 — Co (II), 2 — Ni (II), 3 — Cu (II), 4 — Zn (II), 5 — Pb (II), 6 — Cd (II). Условия измерений: $C_{\text{ион}}(\text{Me(II)}) = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; аммиачно-ацетатный буферный раствор pH = 6.5; $T = 293 \pm 2$ К

Таблица 4

Результаты атомно-абсорбционного определения содержания тяжелых металлов в пробе водопроводной воды ($n = 3$, $\rho = 0.95$)

Металл	Характеристическая концентрация*, мг/дм ³	Найдено в исходной пробе, мг/дм ³	Найдено в концентрате, мг/дм ³	Найдено в исходной пробе после концентрирования, мг/дм ³
Cu	0.031	0.035 ± 0.023	0.427	0.049
Ni	0.054	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Co	0.054	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Cd	0.055	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Pb	0.203	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Zn	0.034	0.057 ± 0.024	0.489	0.075
Mn	0.031	0.046 ± 0.010	Не обнаружено	Не обнаружено

Примечание: * - характеристическая концентрация – концентрация элемента, при которой происходит поглощение 1 % света от селективного источника излучения, т.е. соответствует сигналу поглощения $A = 0.0044$

полисилоксана для анализа многокомпонентных систем дополнительно нами была изучена кинетика сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС при совместном присутствии в растворе (рис. 4).

Из представленных зависимостей видно, что в течение первых четырех часов ПЭАППС преимущественно сорбируются ионы меди (II) и цинка (II), сорбция же остальных ионов при этом значительно ниже. В этом же временном промежутке при индивидуальном присутствии в растворе ПЭАППС в наибольшей степени извлекаются кобальт (II) и никель (II), несколько в меньшей – медь (II) и цинк (II) (рис. 1). Таким образом, отличие в сорбционном поведении ПЭАППС по отношению к растворам, содержащим один катион металла или их смесь, подтверждается и здесь.

По истечении времени контакта фаз $t = 4$ ч в значительной степени возрастает извлечение ионов никеля (II), кобальта (II) и свинца (II) из раствора исследуемым полисилоксаном. При этом сорбция ионов кадмия (II) на протяжении всего эксперимента остается незначительной.

Таким образом, в зависимости от времени контакта раствора, содержащего ионы тяжелых металлов, и ПЭАППС можно добиться либо преимущественного извлечения ионов меди (II) и цинка (II), либо группового извлечения ионов тяжелых металлов.

На основании анализа кинетических кривых, полученных при совместном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе, можно сделать вывод о том, что десяти часов контакта фаз недостаточно для достижения равновесия в растворе, поскольку на большинстве полученных зависимостей участок насыщения отсутствует.

С целью оценки возможности применения ПЭАППС для анализа реальных объектов нами был проведен эксперимент по сорбционному

определению ионов тяжелых металлов, содержащихся в водопроводной воде. Время контакта фаз при этом составляло 4 часа.

Предварительный качественный анализ водопроводной воды показал наличие в растворе следующих металлов: меди, цинка, марганца, магния, стронция и кальция. Поскольку известно, что для ионов магния (II), стронция (II) и кальция (II) образование прочных комплексов с N,N-лигандами не характерно [14], данные ионы были исключены из дальнейшего рассмотрения.

Результаты количественного анализа исследуемой пробы водопроводной воды и концентрата представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что концентрации ионов меди (II) и цинка (II) в исходной пробе водопроводной воды близки к их характеристическим концентрациям для спектрометра Solaar M6, что приводит к ощутимым погрешностям определения. Концентрирование при помощи ПЭАППС приводит к повышению содержания металлов в анализируемой пробе примерно в 10 раз. Учет коэффициентов извлечения цинка ($R = 26\%$) и меди ($R = 35\%$), рассчитанных из данных по изучению кинетики сорбции ионов металлов при совместном присутствии (рис. 4), позволяет более точно оценить концентрацию металлов в исходной пробе по сравнению с определением методом ААС без сорбционного концентрирования – 0.075 и 0.049 мг/дм³ соответственно. Следует также отметить, что в условиях эксперимента марганец не сорбируется ПЭАППС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что механизм процесса сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС достаточно сложен. На начальном этапе сорбции ввиду низкой концентрации ионов металлов ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) свой вклад в

общую скорость процесса вносит диффузия в пленке раствора. Различная доступность функциональных групп ПЭАППС, по-видимому, приводит к замедленности диффузии в зерне сорбента. Образование хелатных комплексов в фазе сорбента обуславливает вклад стадии химического взаимодействия в общую скорость процесса. Таким образом, скорость процесса сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС лимитируется как диффузионными процессами, так и стадией химического взаимодействия. Аналогичный результат получен при изучении механизма сорбции меди (II) полисилоксанами, содержащими функциональные группы иминопропионовых кислот [9].

Изучение интегральных кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС из аммиачно-ацетатного буферного раствора показало, что равновесие в системе «ион металла-сорбент» устанавливается для меди (II) и никеля (II) в течение 4 часов, цинка (II) – 2 часов. Для ионов кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II) 5 часов недостаточно для достижения равновесия.

Анализ кинетических кривых, полученных при совместной сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС, позволяет сделать вывод о возможности использования сорбента для преимущественного извлечения ионов меди (II) и цинка (II) или для группового извлечения ионов в зависимости от времени контакта фаз.

Проведена апробация ПЭАППС для определения ионов металлов в водопроводной воде, показавшая перспективность использования исследуемого полисилоксана для анализа реальных объектов.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. P. 2861-2886.
2. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M. Preconcentration and separation of copper(II) by 3-aminopropylpolysiloxane immobilized ligand system // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2005. V. 34. P. 165-172.
3. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M., Zaggout F.R. Uptake of divalent metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) by polysiloxane immobilized diamine ligand system // *Analyt. Letters.* 2001. V. 34, № 2. P. 247-266.
4. El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., El-Ashgar N.M. Uptake of Divalent Metal Ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) by Polysiloxane Immobilized Monoamine Ligand System. // *Analyt. Letters.* 2000. V.33, № 10. P. 2031-2053.
5. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M. et al. A new route synthesis of immobilized-polysiloxane iminodiacetic acid ligand system, its characterization and applications // *Mater. Letters.* 2007. V.61, № 23-24. P. 4553-4558.
6. Arenas L.T., Vagheti J.C.P., Moro C.C. et al. Dabco/silica sol-gel hybrid material. The influence of the morphology on the CdCl_2 adsorption capacity // *Mater. Letters.* 2004. V. 58. P. 895-898.
7. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
8. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
9. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. Кинетика сорбции ионов меди (II) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония и титана // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6, № 6. Ч. 2. С. 1001–1005.
10. Засухин А.С., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. Синтез и поверхностно-структурные характеристики нового полисилоксанового ксерогеля // *Ж. физич. химии.* 2011. Т.85, № 3. С. 548-552.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
12. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
13. Zasuhin A.S., Neudachina L.K., Yatluk Yu.G. et al. Sorption equilibria of heavy metals on polysiloxane with grafted 2-aminoethylpyridine functional groups // *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* 2010. Т.1, № 3. P. 263-268.
14. Умланд Ф., Янсен А, Тириг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Химия, 1975. 532 с.
15. Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Бурмаа Дашдэндэв. Фотометрическое определение кобальта и эрбия в их бинарных сплавах // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1999. Т. 40, № 2. С. 98–102.
16. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
17. Иониты в цветной металлургии / Под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия, 1975. 351 с.
18. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 490 с.
19. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. // *Separ. Purif. Methods.* 2000. V.29, № 2. P. 189–232.
20. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. V. 78, № 5. P. 562–571.
21. OriginPro 8, version 8.0073, OriginLab Corporation, USA, www.originlab.com. 2007.

УДК 54-414:[547.1*128+547.466.33]

НОВЫЕ ХЕЛАТНЫЕ СОРБЕНТЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.К. Неудачина¹, А.В. Пестов², Н.В. Баранова¹, В.А. Старцев¹

¹ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, Екатеринбург, просп. Ленина, 51
Ludmila.Neudachina@usu.ru

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 25 марта 2011 г.

Изучены физико-химические свойства хелатных сорбентов N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)аминометилполистирола (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент 3). Определены константы кислотно-основной ионизации (pK_a), концентрация функциональных групп ($COE_{\text{г+}}$), статическая обменная емкость по ионам переходных металлов ($COE_{\text{Me}^{2+}}$) в интервале pH 5.5-8.0. Рассчитаны коэффициенты распределения и селективности. Показана возможность группового извлечения ионов переходных металлов сорбентами 1 и 3 (pH 5.0-8.0), селективного извлечения ионов меди(II) сорбентом 1 (pH 3.0-4.5) и сорбентом 2 (pH 5.5-7.0). Изучена кинетика сорбции и возможность интенсификации этого процесса микроволновым излучением. Показана принципиальная возможность как группового концентрирования ионов переходных металлов из разбавленных растворов (сорбент 3), так и селективного выделения отдельных их представителей на сорбентах 1 и 2.

Ключевые слова: хелатообразующий сорбент, ионы переходных металлов, N-(2-карбоксиэтил)аминополистирол, N-(2-карбоксиэтил)аминометилполистирол, N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламин, константа кислотно-основной ионизации, статическая обменная емкость, коэффициент распределения, коэффициент селективности, микроволновое излучение.

Неудачина Людмила Константиновна – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: свойства и аналитическое применение координационных соединений новых комплексонов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов переходных металлов.

Автор более 80 статей, 2 авторских свидетельств СССР и 3 патентов РФ.

Пестов Александр Викторович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Область научных интересов: синтез и координационные свойства функциональных производных аминов.

Автор более 40 статей и 4 патентов РФ.

Баранова Наталья Викторовна – научный сотрудник НИИ ФПМ Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами иминодипропионовой кислоты и их применение для концентрирования и разделения ионов переходных металлов.

Автор 1 статьи.

Старцев Василий Александрович – магистр второго года обучения химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами иминодипропионовой кислоты и их применение для концентрирования и разделения ионов переходных металлов с последующим сорбционно-спектроскопическим определением в водных растворах.

ВВЕДЕНИЕ

Содержание таких элементов как медь, никель, кобальт и цинк нормируется во многих объектах. Предельно-допустимые концентрации этих элементов для вод различного назначения по меди колеблются от 1 до 0.001 мг/дм³, по кобальту и никелю от 0.1 до 0.01 мг/дм³, по цинку от 5 до 0.01 мг/дм³ [1, 2]. В ряде пищевых продуктов, особенно предназначенных для детского питания, отдельно нормируется содержание меди, которая в малых концентрациях участвует в процессах кроветворения, а при содержании выше порогового значения может оказывать токсическое действие. Для определения низких содержаний ионов переходных металлов применяют методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Однако определение содержаний на уровне ПДК и ниже в пробах сложного химического состава с высоким содержанием солей даже такими методами может быть затруднено. Для уменьшения матричных помех, улучшения предела обнаружения и метрологических характеристик методов применяют предварительное разделение и концентрирование элементов, в частности широко используются сорбенты с иминоацетатными группами типа Chelex 100, Dowex A-1, Amberlite IRC-748 [3-11]. Эти сорбенты практически всегда применяют для группового концентрирования ионов переходных металлов, поскольку их сродство к ионам меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) практически одинаково. По этой причине работы по синтезу сорбентов, селективных по отношению к ионам переходных металлов, активно проводятся и в настоящее время [4, 6, 12-15]. Ранее нами были синтезированы органические реагенты класса N-арил-3-аминопропионовых кислот, которые обладают очень высокой избирательностью к ионам меди(II). Изучение светопоглощения и люминесцентных свойств этих реагентов позволило разработать методики определения средних содержаний меди в продуктах металлургического производства [16, 17], сложноокисидных материалах [18], объектах окружающей среды [19] и пищевых продуктах [20].

Выигрыш в селективности реагентов этого класса обусловлен тем, что в них вместо ацетатных фрагментов присутствуют пропионатные и замена пятичленных циклов, присут-

ствующих во всех комплексонах, содержащих иминоацетатные группы, на шестичленные, конечно приводит к уменьшению устойчивости комплексов. Однако при этом реализуется принцип достижения высокой селективности: минимальное удовлетворение геометрических и донорно-акцепторных требований центрального иона при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных ионов металлов. По сути, этот принцип является одним из вариантов известного в химии способа дифференцирования свойств ряда химических соединений путем их ослабления [21]. В случае бидентатных лигандов эффекты избирательности наблюдаются редко. Для повышения селективности рекомендуется синтез асимметричных органических реагентов для искажения координационных полиэдров и создание органических реагентов, образующих с центральным ионом предпочтительно комплексы 1:1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот [22, 23] показал, что координационные полиэдры меди(II) искажены. N-арил-3-аминопропионовые кислоты, не имеющие заместителей в бензольном ядре, проявляют себя как тридентатные, остальные координационные возможности иона меди(II) реализуются за счет взаимодействия с монодентатными лигандами, в качестве которых могут выступать молекулы воды или растворителя, из которого кристаллизовались комплексы. Преимущественно образуются комплексы состава 1:1. Избирательность реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот к ионам меди оказалась настолько высока, что при фотометрической регистрации сигнала определению меди не мешают 1000-кратные избытки ионов никеля [16], а при флуориметрическом – 500-кратные [19]. Логическим продолжением этих работ явился проведенный нами синтез сорбентов, в которых на различных матрицах были закреплены функциональные группы иминодипропионовой кислоты [15]. Причем в качестве основного ожидаемого свойства сорбентов нами подразумевалась селективность выделения индивидуальных ионов переходных металлов, в частности, ионов меди(II).

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств новых полимерных хелатообразующих сорбентов с функциональными группами иминодипропионовой кислоты с целью установления возможности их применения для сорбционного концентрирования ионов переходных металлов из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хелатообразующие сорбенты N-(2-карбоксиэтил)аминополистирол (сорбент 1) на основе линейного полистирола и N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирол (сорбент 2) на основе сополимера стирола и дивинилбензола (2 % ДВБ) получали и идентифицировали согласно работе [15]. Структуры продуктов представлены на рис. 1, степень функционализации аминогруппами составила 0.7 и 0.11 соответственно. Степень карбоксиэтирования аминогрупп (СКЭ) 2 в обоих случаях. N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламин (сорбент 3) синтезировали по методике: смесь 0.47 г (0.005 моль) полиаллиламина гидрохлорида (Sigma-Aldrich), 0.76 мл (0.01 моль) акриловой кислоты, 0.28 г (0.005 моль) гидроксида калия и 0.72 мл дистиллированной воды гомогенизировали и нагревали 24 ч при 70 °С. Затем к гелю добавляли 0.28 г (0.005 моль) гидроксида калия и 2 мл дистиллированной воды, гомогенизированный раствор осаждали 10 мл ацетона. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили при комнатной температуре до постоянной массы и подвергали горячей экстракции этанолом 24 ч. Выход продукта составлял 1.2 г. Найденные следующие концентрации компонентов, % мас.: С - 39.21; Н - 4.43; N - 5.27; К - 27.83. Для формулы $C_6H_3NO_4K$ вычислено, % мас.: С - 38.99; Н - 4.69; N - 5.05; К - 28.16. ИК-спектр представлен следующими полосами поглощения, cm^{-1} : 1722 ($COOH$), 1583 (COO^-), 1499 (NH^+) [24].

Опыт повторяли таким же образом, но после нейтрализации геля к смеси добавляли 0.04 мл эпихлоргидрина в 3 мл ацетонитрила и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl^- . Таким образом, для сорбента 3 степень функционализации аминогруппами составила 1, степень карбоксиэтирования аминогрупп - 2 (рис. 1). Данный сорбент синтезирован нами впервые.

В работе использовали реактивы квалификации «ч.д.а.». Растворы хлорида меди(II), хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) с концентрацией 0.1 моль/дм³ готовили растворением навесок $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде. Точную концентрацию приготовленных растворов устанавлива-

ли комплексонометрически. Раствор хлорида цинка(II) готовили из металлического цинка (99.99 % мас.) по известной методике [25]. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных растворов.

Константы ионизации (pK_a) функциональных групп сорбентов определяли методом потенциометрического титрования одной навески для сорбента 1 и отдельных навесок для сорбентов 2 и 3 бескарбонатным раствором гидроксида калия с концентрацией 0.01 моль/дм³ с ионной силой раствора $\mu = 0.1$ моль/дм³ (KCl). Считали, что равновесие установилось, если pH раствора над сорбентом не изменялось во времени. Концентрацию функциональных групп (COE_n) определяли методом обратного потенциометрического титрования.

Изучение зависимости сорбции ионов переходных металлов от pH проводили в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании в течение 24 часов из растворов при совместном присутствии определяемых ионов с концентрацией каждого $n \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в интервале pH 3.0-9.0 из аммиачно-ацетатных буферных растворов.

Изотермы сорбции получены в статических условиях при периодическом перемешивании в течение 24 часов при pH 6.0-7.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор) из индивидуальных растворов ионов переходных металлов с концентрацией от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Изучение скорости сорбции ионов переходных металлов проводили в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании из растворов при совместном присутствии определяемых ионов с концентрацией каждого $n \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при pH 6.0-7.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор).

Концентрацию ионов переходных металлов в растворе над сорбентом определяли атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух на спектрометре SOLAAR M6 «Thermo Electron Corporation». Количество сорбированного иона металла устанавливали по разности концентраций определяемого иона в растворе над сорбентом до и после сорбции. Значение pH растворов контролировали с помощью иономер И-130.М, оснащенного стеклянным (ЭСЛ-43-07) и насыщенным хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами.

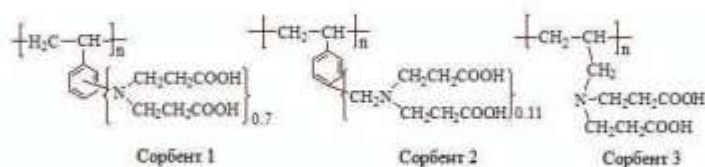


Рис. 1. Структурные формулы сорбентов 1, 2 и 3

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большое количество публикаций по кислотно-основным свойствам сорбентов, содержащих иминодиацетатные группировки [26-29], не внесло окончательной ясности в проблему определения констант кислотной ионизации. Все сорбенты, содержащие ковалентно закрепленные на полимерной матрице ионогенные (хелатные) группы являются полиэлектролитами, для которых величина pK_s не является постоянной величиной и возрастает с ростом степени ионизации α , а так же зависит от концентрации фонового электролита, в отличие от pK_s , например уксусной кислоты. Объясняется такая зависимость pK_s от степени ионизации α тем, что с ростом α происходит накопление отрицательного заряда на поверхности ионита и изменяется его набухаемость, что затрудняет нейтрализацию оставшихся кислотных или основных групп. Поэтому, во-первых, все опре-

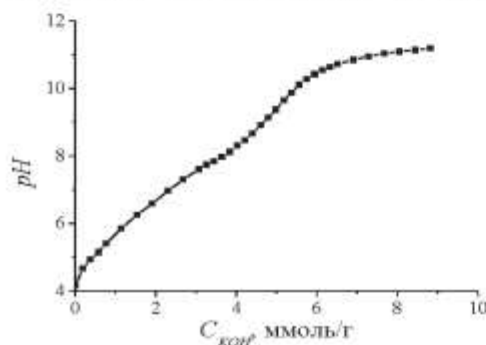


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования сорбента 1 ($C_{\text{KOH}} = 0.01$ моль/дм³, $\mu = 0.1$ моль/дм³ KCl)

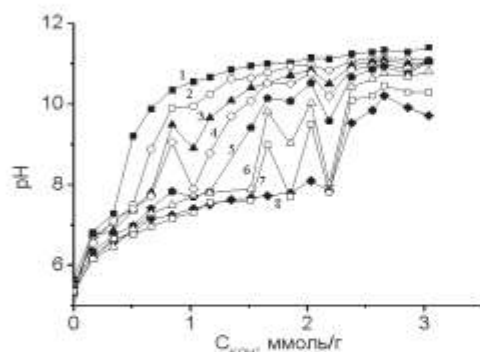


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования сорбента 2 ($C_{\text{KOH}} = 0.01$ моль/дм³, $\mu = 0.1$ моль/дм³ KCl), зарегистрированные через разные промежутки времени, дни: 1 - 1, 2 - 2, 3 - 3, 4 - 4, 5 - 5, 6 - 7, 7 - 9, 8 - 14

деляемые из данных потенциометрического титрования константы, являются условными, во-вторых, существенное значение для выбора расчетной формулы имеет плотность заселения цепей полимера функциональными группами. Поэтому для каждого типа сорбентов должна быть проведена проверка применимости выбранного способа расчета.

Исследуемые сорбенты являются полиамфолитами (рис. 1), и это сказывается на форме кривых титрования, которые идут полого (рис. 2-4). Для сорбента 1 скачки хорошо видны только на дифференциальных кривых (рис. 5). Наличие метиленового мостика между атомом азота иминодипропионатной группы и бензольным кольцом у сорбента 2 и отсутствие бензольных колец у сорбента 3 приводит к повышению основности неподеленной пары электронов атома азота. В результате этого скачки составляют 2 единицы pH и хорошо видны на интегральных кривых титрования (рис. 3, 4). Неизменность кривой потенциометрического титрования наступает через 9 суток у сорбента 2 и 6 суток у сорбента 3. Подобное поведение характерно для сшитых полимеров [4, 9, 10, 26-29].

Большинство исследователей [28-30] для расчета величин констант ионизации в случае полиэлектролитов применяют модифицированное уравнение Гендерсона-Гессельбаха

$$pK_s = pH - m \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

которое дает возможность рассчитать условную константу ионизации pK_s . Величина m характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в полимере, и чем больше их концентрация, тем больше значение m .

Поскольку величины констант ионизации зависят от степени нейтрализации α , то в ряде работ [26, 28-31] утверждается, что зависимость

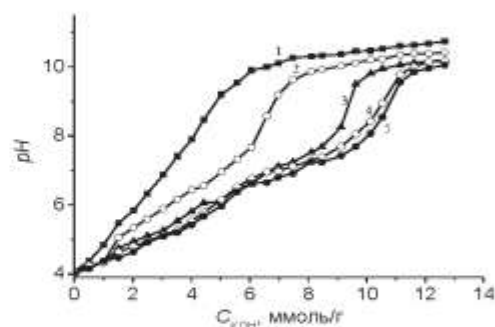


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования сорбента 3 ($C_{\text{KOH}} = 0.01$ моль/дм³, $\mu = 0.1$ моль/дм³ KCl), зарегистрированные через разные промежутки времени, дни: 1 - 1.5, 2 - 2, 3 - 4, 4 - 6, 5 - 10

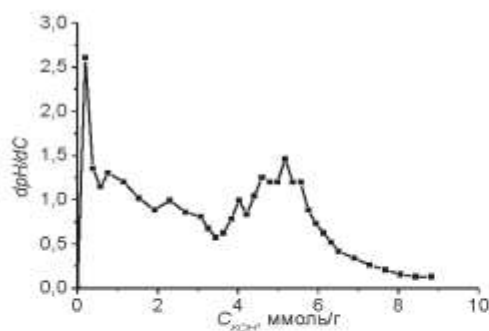


Рис. 5. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования сорбента 1 ($C_{KOH} = 0.01$ моль/дм³, $\mu = 0.1$ моль/дм³ KCl)

$pK = f(\alpha)$ в целом более точно описывает кислотно-основные свойства ионитов, чем индивидуальные константы ионизации, соответствующие той или иной степени нейтрализации. Экстраполяцией функции $pK = f(\alpha)$ на $\alpha \rightarrow 0$ можно найти значение pK_1 ионита, соответствующее его состоянию до взаимодействия с титрантом.

Зависимость $pK_1 = f(\alpha)$ для сорбента 1 имеет слабо выраженный S-образный вид (рис. 6).

Однако в интервале α от 0.2 до 0.9 с ростом степени ионизации константы изменяются незначительно. Аналогичные зависимости были получены для сорбентов 2 и 3, и вычислены средние значения условных констант ионизации функциональных групп для каждого сорбента (табл. 1).

Значения констант ионизации сорбентов 1-3 отличаются от констант ионизации мономерных аналогов (табл. 1), что может быть обуслов-

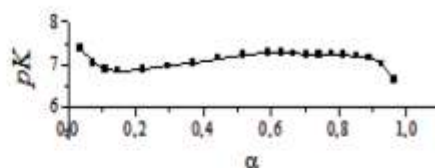


Рис. 6. Зависимость pK_1 от степени ионизации α для сорбента 1

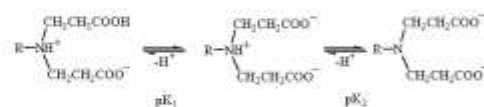


Рис. 7. Схема ионизации функциональных групп сорбентов с иминодипропионатными группами

лено макромолекулярной природой полимерных хелатных лигандов и их сшитой структурой.

Сопоставление полученных в данной работе констант ионизации функциональных групп сорбентов 1-3 со схемами ионизации иминоди-ацетатных сорбентов [26, 27, 32] и мономерных аналогов [32, 33] позволило отнести единственный скачок на кривых титрования сорбентов 1 и 2 (рис. 2 и 3) к ионизации бетаинового протона аминогруппы (рис. 7). Диссоциацию карбоксильных групп из данных потенциометрического титрования зафиксировать не удалось. Два скачка на кривой титрования сорбента 3 (рис. 4) можно отнести к ионизации протона карбоксильной группы и бетаинового протона аминогруппы (рис. 7).

Обменная емкость по ионам водорода и исследуемым ионам металлов относится к ха-

Таблица 1

Физико-химические характеристики сорбентов и их мономерных аналогов

Сорбент или мономер	pK_1	pK_2	COE_{H^+} , ммоль/г	Литература
Сорбент 1	-	7.07 ± 0.04	5.4-7.5	[наст.]
Сорбент 2	-	7.37 ± 0.11	1.0-1.7	[наст.]
Сорбент 3	4.65 ± 0.06	7.06 ± 0.04	11.1	[наст.]
Иминодипропионовая кислота	4.11	9.61	Не определяется	[32]
Анилиндипропионовая кислота	3.89 ± 0.02	6.41 ± 0.07	Не определяется	[33]
Бензилиминодиуксусная кислота	2.24	8.90	Не определяется	[32]
АНКБ-50	4.8 ± 0.1	9.2 ± 0.2	Нет данных	[34]
АНКБ-10	5.8 ± 0.1	8.6 ± 0.2	2.7 – 3.6	[34]
Wofatit MC 50	4.2 ± 0.1	9.7 ± 0.2	Нет данных	[35]
Dowex A-1	3.10 ± 0.07	9.12 ± 0.05	3.7	[26, 35]

Таблица 2

Сорбционная емкость (COE) сорбентов по ионам переходных металлов

Сорбент	COE, ммоль/г				Литература
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	
Сорбент 1	1.73	1.34	1.22	0.96	[наст.]
Сорбент 2	0.09	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется	[наст.]
Сорбент 3	3.30	1.22	0.79	0.68	[наст.]
Dowex A-1	1.45	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[36]
Chelex 100	1.45	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[36]
Lewatit TP207	1.35	1.53	1.75	1.28	[35]

рактическим, необходимым для аттестации любого сорбента [36, 37]. Кроме того, сорбенты используются в сорбционно-спектрометрических методах не только для концентрирования микроэлементов, но и для отделения матричных элементов, и тогда вопрос о величине сорбционной емкости выступает на первый план. Если

предполагается сорбировать матричные компоненты, то нужны высокеемкостные сорбенты [38]. В том случае, когда нужно обеспечить селективное выделение микрокомпонентов, специально готовят низкеемкостные сорбенты, не сорбирующие матричные элементы [39].

Из данных потенциометрического титрования для каждого сорбента определена статическая обменная емкость по ионам водорода (COE_{H^+}) (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведены значения COE_{H^+} для сорбентов с иминодиацетатными группами, производимыми в промышленном масштабе. В результате того, что сорбенты 1 и 3 синтезированы на основе линейных матриц, они имеют более высокие значения COE_{H^+} , чем сорбенты типа Chelex 100 и сорбент 2, которые синтезированы на основе сшитой полимерной матрицы - сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ). Вторым фактором, значительно понижающим значение COE_{H^+} для сорбента 2, является низкая степень функционализации по сравнению с таковой для сорбентов 1 и 3.

Для определения обменной емкости по исследуемым ионам переходных металлов и селективности получены изотермы сорбции на

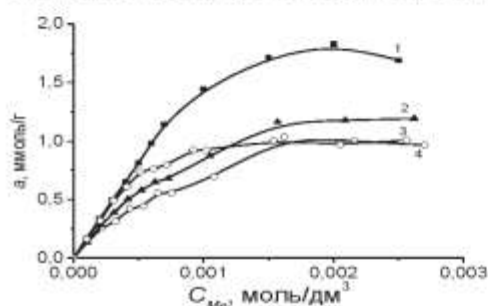


Рис. 8. Изотермы сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) на сорбенте 1, аммиачно-ацетатный буферный раствор pH 6.5-7.0: 1 - ионы меди(II); 2 - ионы никеля(II); 3 - ионы цинка(II); 4 - ионы кобальта(II)

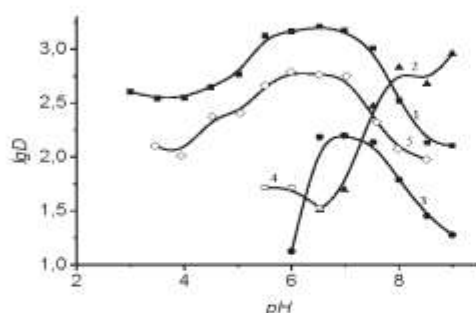


Рис. 9. Зависимость коэффициентов распределения ионов переходных металлов от pH раствора на сорбенте 1: 1 - медь(II), $C_{Cu^{2+}} = 5.61 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 2 - кобальт(II), $C_{Co^{2+}} = 4.23 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 3 - никель(II), $C_{Ni^{2+}} = 5.67 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 4 - цинк(II), $C_{Zn^{2+}} = 4.54 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; на сорбенте 2: 5 - медь(II), $C_{Cu^{2+}} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

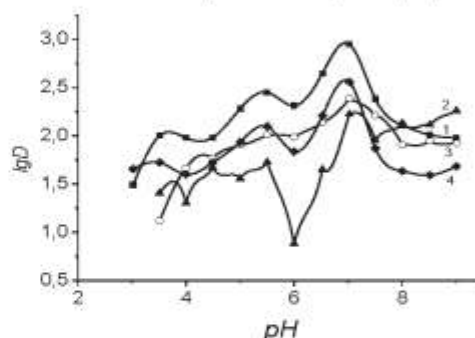


Рис. 10. Зависимость коэффициентов распределения ионов переходных металлов от pH растворов на сорбенте 3: 1 - медь(II), $C_{Cu^{2+}} = 4.90 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 2 - кобальт(II), $C_{Co^{2+}} = 4.34 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 3 - никель(II), $C_{Ni^{2+}} = 5.21 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 4 - цинк(II), $C_{Zn^{2+}} = 4.79 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

индивидуальных растворах исследуемых ионов металлов. На рис. 8 представлены изотермы сорбции для сорбента 1. Аналогичные изотермы были получены для сорбентов 2 и 3.

В табл. 2 приведены значения статической обменной емкости по ионам переходных металлов для сорбентов 1-3 в сравнении с промышленно производимыми сорбентами.

Значения обменной емкости по ионам переходных металлов для сорбентов 1 и 3, синтезированных на основе линейных матриц, сопоставимы или выше по сравнению с сорбентами, синтезированными на основе сополимера стирола и дивинилбензола - сорбент 2, Dowex A-1, Chelex 100 и Lewatit TP207.

Различие в селективности исследуемых сорбентов наглядно иллюстрируют графические зависимости коэффициентов распределения элементов в фазе сорбента от pH раствора (рис. 9, 10).

Максимальная сорбция ионов переходных металлов при совместном их присутствии в эквивалентных количествах из аммиачно-ацетатных буферных растворов наблюдается в интервале pH 5.5-8.0. Полученные данные хорошо согласуются с реакционной способностью мономерных ариламинопропионовых кислот, для которых оптимальное значение pH комплексообразования лежит в интервале 5.5-8.0 [16, 33]. Зависимость сорбции ионов переходных металлов от pH раствора имеет достаточно сложный характер (рис. 9, 10), что характерно для аминополикарбоксильных хелатообразующих сорбентов, например Dowex A-1 [4, 7-10, 40-49]. Возможными причинами этого являются смещение равновесия реакции комплексообразования из-за изменения концентрации электронодонорных групп в фазе сорбента и изменение

констант устойчивости комплексов ионов переходных металлов с функциональными группами сорбента [31].

Полученные зависимости позволяют выбрать оптимальные интервалы pH для группового и избирательного извлечения ионов переходных металлов исследуемыми сорбентами (табл. 3).

Хотя интервалы pH максимального извлечения ионов переходных металлов для сорбентов 1 и 3 перекрываются, но высокие значения коэффициентов распределения ионов меди(II) по сравнению с коэффициентами распределения ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) указывает на то, что сорбент 1 является более селективным по отношению к ионам меди(II), чем сорбент 3. В случае сорбента 1, в интервале pH от 3.0 до 4.5 заметной сорбции ионов никеля(II), кобальта(II), цинка(II) не наблюдается и поэтому можно селективно извлекать ионы меди(II). Сорбент 2 является селективным по отношению к ионам меди(II).

Значения коэффициентов распределения исследованных ионов при оптимальных значениях pH проведены в табл. 4. Сравнение полученных нами величин коэффициентов распределения с соответствующими характеристиками сорбентов с иминодиацетатными группами [41-49] (табл. 5) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, литературные данные хорошо иллюстрируют тот факт, что величины коэффициентов распределения очень сильно зависят от концентрации сорбируемых ионов. Поэтому для одних и тех же сорбентов существует такой разброс численных значений коэффициентов распределения. Между тем не во всех оригинальных публикациях приводятся концентрации ионов. Во-вторых, наибольшие

Таблица 3

Оптимальные интервалы pH сорбции ионов

Ион	Сорбент 1	Сорбент 2	Сорбент 3
Cu ²⁺	5.5-7.5	5.5-7.0	6.5-7.5
Ni ²⁺	6.5-7.5	Не сорбируется	6.5-7.5
Co ²⁺	7.5-9.0	Не сорбируется	6.5-7.5
Zn ²⁺	5.5-6.5	Не сорбируется	6.5-7.5

Таблица 4

Коэффициенты распределения из растворов при совместном присутствии ионов переходных металлов

Сорбент	pH	Коэффициенты распределения, см ³ /г			
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺
Сорбент 1	5.0	584	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
	7.0	1484	158	49	Не сорбируется
Сорбент 2	5.0	881	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
	7.0	1915	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
Сорбент 3	5.0	192	80	36	86
	7.0	894	245	168	361

Таблица 5

Коэффициенты распределения некоторых ионов переходных металлов на аминокарбоксильных сорбентах

№ п/п	Сорбент	pH	Коэффициенты распределения, см ³ /г				Литература
			Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	
1	Amberlite IRC-748 (C _{ме} =0.07 моль/дм ³)	5.0	1.4	1.15	1.0	Нет данных	[41]
2	Amberlite IRC-718	6.0	Нет данных	250.6	Нет данных	Нет данных	[43]
3	Amberlite IRC-718	7.5	Нет данных	Нет данных	Нет данных	193	[46]
4	Chelex 100	2.5	2056	Нет данных	77	127	[47]
5	Chelex 100	4.0-4.5	1.7·10 ⁵	2.9·10 ⁴	Нет данных	Нет данных	[48]
6	Chelex 100 (C _{ни} =10 ⁻³ моль/дм ³)	5.0	Нет данных	6·10 ⁵	Нет данных	Нет данных	[42]
7	Chelex 100 (C _{ни} =10 ⁻⁵ моль/дм ³)	5.0	Нет данных	2·10 ⁶	Нет данных	Нет данных	[42]
8	Chelex 100	7.5	Нет данных	Нет данных	Нет данных	208	[43]
9	Dowex A-1.	6.0	Нет данных	5.6·10 ⁵	Нет данных	Нет данных	[44]
10	Dowex A-1.	5.0	~10 ⁵	~10 ⁵	~10 ³	~10 ³	[45]
11	Пол-ДЭТАТА (C _{ме} =7.8·10 ⁻³ моль/дм ³)	5.0	~10 ⁶	~10 ⁶	~10 ⁵	~10 ⁵	[50-52]

коэффициенты распределения (~10⁶ см³/г для меди(II) и никеля(II), ~10⁵ см³/г для кобальта(II) и цинка(II)) приводятся для сорбентов пол-ДЭТАТА с функциональными группами диэтилентриаминотетрауксусной кислоты [50-52]. Они соответствуют концентрации сорбируемых ионов 7,8·10⁻⁸ моль/дм³. Равновесие в таких растворах можно исследовать только с применением радионуклидов, что и было сделано авторами. Если работать со стабильными изотопами, то для получения достоверных результатов приходится использовать более высокие исходные концентрации 1.56·10⁻⁶ моль/дм³, они соответствуют коэффициентам распределения (5-6)·10⁴ см³/г [51]. В-третьих, полученные нами коэффициенты распределения сопоставимы по величине с данными для лучших образцов сорбентов с иминодиацетатными группами. Следует отметить, что в табл. 4 нами приведены коэффициенты распределения для растворов, содержащих одновременно все исследуемые ионы при исходной концентрации 10⁻⁴ моль/дм³. Определение коэффициента распределения для иона меди(II) из ее индивидуального раствора при концентрации 10⁻⁴ моль/дм³ и pH=7 дает

величину 1,3·10⁶ см³/г. Это значение выше, чем литературные данные по сорбенту пол-ДЭТАТА.

Распределение ионов переходных металлов в фазе сорбентов 1 и 3 в условиях максимальной сорбции позволяет получить ряды селективности: Cu(II) – 80 % > Ni(II) – 14 % > Co(II) – 3 % = Zn(II) – 3 % (сорбент 1, pH=6.5); Cu(II) – 47 % > Zn(II) – 24 % > Ni(II) – 17 % > Co(II) – 12 % (сорбент 3, pH=7.0). Низкая селективность сорбента 3 по отношению к ионам меди(II) может быть следствием алифатической природы матрицы, что способствует повышению основности аминогруппы. В случае сорбента 2 наличие метиленового мостика между атомом азота иминодипропионатной группы и бензольным кольцом так же повышает основность атома азота, но превалирующим фактором, видимо, является высокая степень сшивки матрицы и небольшая концентрация функциональных групп в фазе сорбента 2 (табл. 1). Это приводит к высокой селективности его по отношению к ионам меди(II).

Для оценки возможности количественного отделения ионов меди от других ионов переходных металлов рассчитаны коэффициенты селективности (табл. 6). Как известно [53], количественное разделение смеси двух элемен-

Таблица 6

Коэффициенты селективности для сорбентов Dowex A-1 и Chelex 100

Dowex A-1			Chelex 100			Литература
$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$	$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$	[36, 37]
126	0.615	4.40	130	0.61	0.40	[36, 37]

Таблица 7

Коэффициенты селективности для сорбентов 1, 2 и 3 при совместном присутствии ионов переходных металлов (аммиачно-ацетатные буферные растворы)

Сорбент	pH	Коэффициенты селективности		
		$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$
Сорбент 1	5.0	$>>10^3$	Не сорбируется	Не сорбируется
	7.0	$>>10^3$	$>>10^3$	$>>10^3$
Сорбент 2	5.0	$>>10^3$	$>>10^3$	$>>10^3$
	7.0	$>>10^3$	$>>10^3$	$>>10^3$
Сорбент 3	5.0	2.22	0.42	0.93
	7.0	2.47	0.46	0.68

тов методом селективной сорбции достигается, если коэффициенты распределения (D_m) сорбируемых и несорбируемых ионов имеют следующий порядок: $D_{M1} > 100-300$ и $D_{M2} < 3-10$, а $D_{M1}/D_{M2} \geq 10-30$. Наиболее близко этим условиям соответствует сорбент 1 (табл. 6). При значении pH, соответствующем максимальной сорбции (5.0 и 7.0), коэффициенты селективности по ионам меди(II) относительно иона цинка оцениваются как величины $>>10^3$. Более точный расчет невозможен, потому что ионы цинка в этих условиях на сорбенте 1 не извлекаются. По литературным данным [36, 37, 53] для иминодиацетатных сорбентов (табл. 7) эти величины не превышают 150. Таким образом, на сорбенте 1 можно проводить количественное отделение ионов меди(II) от ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II). Это важно для тех вариантов сорбционно-спектро-

скопического метода, когда для конечного определения ионов металлов используются менее селективные, чем атомная абсорбция, но более дешевые способы конечного определения, например, спектрофотометрия, люминесценция или диффузное отражение.

Время установления равновесия при совместном присутствии ионов переходных металлов в растворе для их количественного извлечения сорбентами 1 и 3 составляет не менее 48 часов (рис. 11). В случае же сорбента 2 равновесие устанавливается за 2-2.5 часа (рис. 12).

По литературным данным [4, 31, 49] время установления равновесия сорбции на хелатных сорбентах, производных иминодиуксусной кислоты, может составлять от 3 до 30 суток, что оказывается неудобным для решения некоторых аналитических задач. В последнее время для

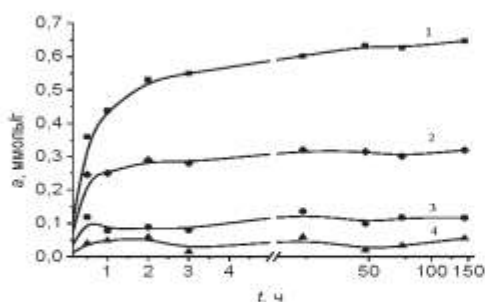


Рис. 11. Зависимость концентрации ионов переходных металлов от времени t в фазе сорбента 1 при периодическом перемешивании ($C_{M0} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH = 6.80): 1 - ионы меди(II); 2 - ионы цинка(II); 3 - ионы никеля(II); 4 - ионы кобальта(II)

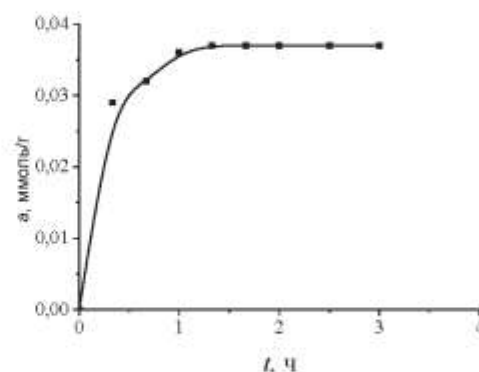


Рис. 12. Зависимость концентрации ионов меди(II) в фазе сорбента 2 от времени t при постоянном перемешивании ($C_{Cu^{2+}} = 4.85 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³)

интенсификации процессов сорбции металлов применяют микроволновое излучение (МВИ) [54]. Например, в работе [55] МВИ используют для интенсификации сорбции ионов благородных металлов на различных сорбентах.

Для интенсификации сорбции ионов переходных металлов на сорбентах 1 и 3 нами была использована микроволновая система закрытого типа MARS 5. Известно, что воздействие МВИ сопровождается нагревом. По результатам предварительного термогравиметрического анализа сорбентов установили, что до 100 °С потеря массы незначительна и происходит вследствие наличия адсорбированной воды. Заметная убыль массы сорбентов начинается при температуре выше 120 °С. Разложение сорбента 1 происходит при температуре 464,5 °С, сорбента 3 – при 453 °С. Для изучения влияния МВИ на скорость сорбции ионов переходных металлов были выбраны температуры 50 и 80 °С.

Установлено, что под влиянием МВИ время сорбции для обоих сорбентов сократилось и составляет не более 50 мин, в которые входят следующие операции: сборка автоклава, нагрев в течение 5 мин до необходимой температуры, выдержка при заданной температуре в течение 20 мин, охлаждение в течение 5 мин и отделение сорбента от раствора путем фильтрования (рис. 13).

При этом за 50 минут достигается такая же степень извлечения ионов переходных металлов, которая получается без МВИ за 72 часа. Однако под влиянием МВИ с ростом температуры происходит увеличение степени извлечения всех ионов переходных металлов, что ухудшает селективность исследуемых сорбентов, но способствует лучшему групповому извлечению ионов переходных металлов. Таким образом, в качестве оптимальных условий для дальнейшего сорбционного концентрирования под действием МВИ были установлены температура 50 °С и время выдержки 20 минут.

Как известно [4, 9, 31], для регенерации катионитов и полиамфолитов чаще всего исполь-

зуют хлороводородную кислоту с концентрацией 1-3 моль/дм³ в зависимости от емкости сорбента и заряда ионов. Редко используют разбавленные серную и азотную кислоты, так как эти кислоты являются сильными окислителями.

Нами установлено, что достаточно одной промывки в хлороводородной кислоте с концентрацией 1 моль/дм³ в случае сорбентов 1 и 2, и хлороводородной кислоте с концентрацией 2 моль/дм³ в случае сорбента 3 для полной десорбции ионов переходных металлов.

В данной работе проведен предварительный эксперимент по концентрированию ионов меди(II) при помощи сорбента 1 из водного раствора, содержащего ионы меди, никеля, кобальта, цинка, марганца и железа на уровне или ниже предела обнаружения метода пламенной ААС с применением МВИ для интенсификации процесса сорбции. Исследуемый раствор (1 дм³) имел значение pH 6,5-7,0, соответствующее максимуму сорбции ионов меди(II) на данном сорбенте. Количество сорбента – 1 г. Время контакта – 1 час. Затем сорбент был отделен от раствора фильтрованием. После этого его поместили в стакан, залили хлороводородной кислотой соответствующей концентрации и перемешивали в течение 1 часа. Содержание ионов меди(II) в полученном растворе определяли атомно-абсорбционным методом в пламени. Введено меди(II) – 0,01 мг/дм³, найдено меди – 0,01 мг/дм³, предел обнаружения метода ААС – 0,03 мг/дм³. Как видно из полученных результатов, показана принципиальная возможность использования сорбента 1 для селективного извлечения ионов меди(II) из разбавленных растворов. В последующем исследованные в данной работе сорбенты могут быть использованы как в протоно-инжекционных системах, так и в варианте разделения фаз фильтрованием или центрифугированием в зависимости от степени оснащенности лаборатории и способа отбора проб. При анализе объектов окружающей среды процесс концентрирования может быть осуществлен в полевых условиях, а в стационарной лаборатории – анализ концентрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены основные физико-химические характеристики новых хелатообразующих сорбентов N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)аминометилполистирола (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент 3). Заметным преимуществом сорбентов, содержащих иминодипропионатные функциональные группы по сравнению с сорбентами, содержащими иминодиацетатные группы (Chelex 100, Dowex A-1 и т.п.) являются высокая концентрация функциональных групп (сорбенты 1 и 3), достаточно вы-

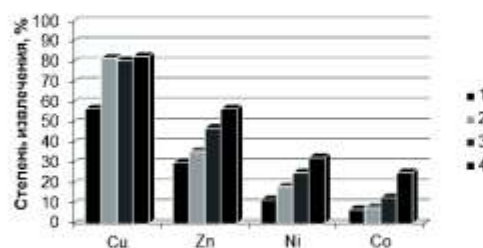


Рис. 13. Степень извлечения ионов переходных металлов сорбентом 1: 1 – без МВИ, 1 час; 2 – без МВИ, 3 суток; 3 – МВИ 50 °С, 40 мин; 4 – МВИ 80 °С, 50 мин

сокая селективность сорбентов по отношению как группе ионов переходных металлов (сорбенты 1 и 3), так и к ионам меди(II) (сорбенты 1 и 2) в интервале pH 3.0-8.0, высокая скорость установления равновесия и возможность интенсификации процесса сорбции при помощи МВИ, а так же достаточная легкость регенерации при помощи хлороводородной кислоты с концентрацией 1-2 моль/дм³.

Показана принципиальная возможность использования новых хелатных сорбентов с иминодипропионатными группами для группового концентрирования ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) из разбавленных растворов при их совместном присутствии сорбентами 1 и 3 (pH 5.0-8.0), а так же селективного извлечения ионов меди(II) сорбентом 1 (pH 3.0-4.5) и сорбентом 2 (pH 5.5-7.0) с последующим спектроскопическим определением данных ионов в концентрате.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.)

ЛИТЕРАТУРА

- СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». М.: Минздрав РФ, 2001. 88 с.
- ГОСТ 9.314. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. 14 с.
- Camel V. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003. V. 58, № 7. P. 1177–1233.
- Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 1. С. 41–66.
- Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // *Успехи химии*. 2000. Т. 6, № 3. С. 203–217.
- Prasada Rao T., Kala R., Daniel S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics // *Analyt. Chim. Acta*. 2006. V. 578, № 2. P. 105–116.
- Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms / L. Panpan [et al.] // *Talanta*. 2010. V. 81, № 1-2. P. 424–432.
- Vassileva E., Furuta N. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003. V. 58, № 8. P. 1541–1552.
- Zaimawati Z., Michael J. N. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid resin Amberlite IRC-748 // *Hydrometallurgy*. 2009. V. 99, № 3-4. P. 175–180.
- Palant A. A., Gracheva O. M., Bryukvin V. A. Sorption extraction of cobalt ions from nitrate media by the iminodiacetate chelating resins Lewatit TR-207 and TR-260 // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, № 6. P. 496–499.
- Manuel M., Manuel J.E., Cerda V. Application of flowing stream techniques to water analysis. Part III. Metal ions alkaline and alkaline-earth metals, elemental and harmful transition metals, and multielemental analysis // *Talanta*. 2004. V. 63, № 2. P. 201–223.
- Adsorption performances and mechanisms of the newly synthesized N,N-di(carboxymethyl) dithiocarbamate chelating resin toward divalent heavy metal ions from aqueous media / Xiao Sheng J. [et al.] // *J. of Hazardous Materials*. 2009. V. 167, № 1-3. P. 589–596.
- Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with salicylaldehyde for the determination of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Mn(II) ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry / Ş. Tokalioğlu [et al.] // *Microchim. Acta*. 2008. V. 162, № 1-2. P. 87–92.
- Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Чеброва А.В., Розовский Ю.Г. Сорбция цинка полимерными хелатообразующими сорбентами и ее применение в анализе природных вод // *Ж. аналит. химии*. 2008. Т. 63, № 3. С. 231–237.
- Синтез и физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот / Л.К. Неудачина [и др.] // *Известия Академии наук. Серия хим.* 2006. № 5. С. 800–806.
- N-арил-3-аминопропионовые кислоты – селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства / Л.К. Неудачина [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2005. Т. 60, № 3. С. 271–277.
- Спектрофотометрическое определение меди в сплавах с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-анизидином / Ю.А. Скорик [и др.] // *Аналитика и контроль*. 1998. Т. 2. № 2. С. 23–28.
- Спектрофотометрическое определение меди в La(Sr)M_{1-x}Cu_xO₃ (M-Co,Mn) с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидином / Ю.А. Скорик [и др.] // *Заводская лаборатория*. 2001. Т. 67, № 3. С. 15–16.
- Люминесцентные свойства некоторых N-арил-3-аминопропионовых кислот и их применение для определения меди(II) в питьевой и

- сточной воде / Н.В. Печищева [и др.] // Доклады Академии наук. 2006. Т. 408, № 2. С. 199-203.
20. Люминесцентный метод определения меди в сухих молочных смесях для детского питания / Е.В. Осинцева [и др.] // Заводская лаборатория. 2006. Т. 72, № 9. С. 11-15.
21. Котов А.В. Комплексный подход к анализу факторов, определяющих селективность взаимодействия органических реагентов с катионами металлов // Ж. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 5. С. 937-951.
22. О селективности анилиндипропионовых кислот к ионам меди (II). Синтез и кристаллическая структура $[\text{CuAdp}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Adp=анилин-N,N-ди-3-пропионат / Ю.А. Скорик [и др.] // Ж. неорганической химии. 2003. Т. 48, № 2. С. 246-25123.
23. Synthesis, XRD structure and properties of diaqua(p-toluidine-N,N-di-3-propionato)copper(II) dihydrate $[\text{Cu}(\text{p-Tdp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Yu. A. Skorik [et al.] // Polyhedron. 2002. V.21, № 27-28. P. 2719-2725.
24. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер [и др.] // М.: Мир, 1983. 704 с.
25. ГОСТ 10398-76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. М.: ФГУП Стандартинформ, 2008. 18 с.
26. Szabadka Ö. Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups // Talanta. 1982. V. 29, № 3. P. 183-187.
27. Description of the protonation equilibria of complex forming resin by donnan and by the site interaction models a comparison of calculation methods / E. Högfeldt [et al.] // Reactive & Functional Polymers. 1998. V. 38, № 2-3. P. 113-126.
28. Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on chelating resin containing iminodiacetate groups / M. Pesavento [et al.] // Anal. Chem. 1993. V. 65, № 3. P. 2522-2527.
29. Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A., Mironova T.V. Acid-base properties of ion exchangers. I. Optimising of potentiometric titration of ion exchangers exemplified by carboxylic acid resins // Reactive and Functional Polymers. 2004. V. 58, № 1. P. 3-12.
30. Morlay C., Cromer M., Mougnot Y., Vittori O. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids) // Talanta. 1998. V. 45, № 6. P. 1177-1188.
31. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
32. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
33. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов // Ж. общ. химии. 1999. Т. 69, № 2. С. 296 – 301.
34. Кислотно – основные свойства иминодицетатных амфотерных ионитов / Н.Н. Маторина [и др.] // Сорбция и хроматография. Сб. статей. М.: Наука, 1979. С. 122-125.
35. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Химия, 1984. 173 с.
36. Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник). М.: Химия, 1978. 440 с.
37. Chelex 100 and Chelex 20 chelating ion exchange resin. Instruction Manual. Bio-Rad Laboratories. 2000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547.
38. Bilba D, Bejan D., Tofan L. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis // Crotica Chemica Acta. 1998. V. 71, № 1. P. 155-178.
39. Noresson B., Hashemi P., Olin A. Effect of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent // Talanta. 1988. V. 46, № 5. P. 1051-1063.
40. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
41. Dinu M.V., Dragan E.S. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters // Reactive & Functional Polymers. 2008. V. 68, № 9. P. 1346-1354.
42. Leinonen H., Lehto J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100 // Reactive & Functional Polymers. 2000. V. 43, № 1-2. P. 1-6.
43. Agrawal A., Sahu K.K. Separation and recovery of lead from a mixture of some heavy metals using Amberlite IRC 718 chelating resin // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B133, № 1-3. P. 299-303.
44. Sides J.L., Kenner C.T. Effect of pH and ionic strength on the distribution coefficients of alkaline earth metals and nickel with chelating ion-exchange resins // Anal. Chem. 1966. V. 38, № 6. P. 707-711.
45. Leyden D.E., Underwood A.L. Equilibrium studies with the chelating ion-exchange resin Dowex A-1 // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, № 8. P. 2093-2097.
46. Malla M.E., Alvarez M.B., Batistoni D.A. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger // Talanta. 2002. V. 57, № 2. P. 277-287.
47. Samczynsky Z. Ion exchange behavior of selected elements on Chelex 100 resin // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2006. V. 24, № 5. P. 781-794.
48. Brajter K., Grabarek J. Application of triethylene-tetramine to the separation of metal ions on selective exchange resin Chelex 100 // Talanta. 1976. V. 23, № 11-12. P. 876-878.
49. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: isotherm and kinetic mod-

- eling / L. Li [et al.] // Water research. 2011. V. 45, № 3. P. 1177-1188.
50. Сравнение сорбционной способности гетероцепных и привитых аминокарбоксильных полимеров / Г.И. Цизин [и др.] // Ж. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 10. С. 2617-2621.
51. Ковалев И.А., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов // Вестн. Моск.Ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 5. С. 309-314.
52. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука. 2007. 320 с.
53. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. В 2-х томах. М.: Мир, 1985. Т. 1. 545 с.
54. Kubrakova I. V., Toropchenova E. S. Microwave heating for enhancing efficiency of analytical operations (Review) // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 14. P. 1509-1519.
55. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 7. С. 679-696.

NEW CHELATING SORBENTS: PROPERTIES AND APPLICATION FOR SORPTION – SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF TRANSITION METAL IONS

L.K. Neudachina¹, A.V. Pestov², N.V. Baranova¹, V.A. Starcev¹

¹Gorky Ural State University
51 Lenin Avenue, Ekaterinburg 620083, Russia
Ludmila.Neudachina@usu.ru

²Postovsky Institute of Organic Synthesis of Russian Academy of Sciences (Ural Division)
20 S. Kovalevskaya Street, Ekaterinburg 620219, Russia

Physico-chemical properties of chelating sorbents N-(2-carboxyethyl)aminopolystyrene (sorbent 1), N-(2-carboxyethyl)-aminometilpolystyrene (sorbent 2) and the newly synthesized N-(2-carboxyethyl)poliallilamine (sorbent 3). The constants of acid – basic ionization (pKa) and concentration functional groups (SE₊), the static exchange capacity of transition metal ions (SE_{Me2+}) are defined in the pH range 5.5 - 8.0. Calculated distribution coefficients and selectivity. With the help of sorbents 1 and 3 in the pH range 5.0 - 8.0 you can remove a group of transition metal ions and selectively extract copper ions (II) can be using the sorbent 1 (pH 3.0 - 4.5) and sorbent 2 (pH 5.5 - 7.0). The possibility of microwave intensify the sorption process on sorbents are investigate. Was conducted a probe concentration of transition metal ions on sorbents from tap water and carried out their atomic - absorption determination.

Keywords: chelating sorbent, transition metal ions, N-(2-carboxyethyl)aminopolystyrene, N-(2-carboxyethyl)aminometilpolystyrene, N-(2-carboxyethyl)poliallilamine, constant of acid – basic ionization, static exchange capacity, distribution coefficient, selectivity factor, microwave radiation, atomic - absorption spectroscopy.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА**

ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Тел. 328-85-84; Факс: 328-22-41; Электронная почта: grej@iac.rw.ru

Справка

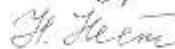
Дана авторам Неудачиной Л. К., Голуб А. Я., Горбуновой Е. М., Ятлук Ю. Г. в том, что статья «Термическая устойчивость новых гибридных сорбционных материалов» (рег. № 951 от 10 декабря 2010 г.) будет опубликована в журнале «Физика и химия стекла» в Т. 37, № 6, 2011 г.

Заведующая редакцией ЖФХС



О. В. Литарская

Отв. секретарь ЖФХС



Н. И. Нестерук

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

© Неудачина Л.К.¹, Голуб А.Я.¹, Горбунова Е.М.¹, Ятлук Ю.Г.²

¹*Кафедра аналитической химии. Уральский государственный университет
им. А.М. Горького, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

Тел.: (343)261-75-53. Факс: (343)261-74-11. E-mail: Ludmila.Neudachina@usu.ru

²*Институт органической химии им. И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 22
Тел.: (343)362-34-39. E-mail: yatluk@ios.uran.ru*

АННОТАЦИЯ

Исследована термическая устойчивость немодифицированного, аминированного и тиокарбомилированного полисилоксанов. Силоксановая матрица стабильна в интервале температур до 800°C. Впервые для контроля состава газовой фазы продуктов термического разложения изученных полисилоксанов применен масс-спектрометрический анализ. Показано, что в процессе термоллиза происходит отрыв и окисление концевых функциональных групп сорбентов; при нагревании образуются преимущественно вода, аммиак, оксиды азота, углерода и серы (в случае тиомочевинного сорбента). Количественное удаление функциональных групп при нагревании до 800 °C подтверждено ИК-спектроскопически. Предложен механизм термического разрушения полисилоксановых ксерогелей. Установлено, что адсорбция платины повышает термическую устойчивость образцов.

Ключевые слова: Полисилоксан, золь-гель-синтез, термическая деструкция, термогравиметрия

ВВЕДЕНИЕ

Из кремнийорганических высокомолекулярных соединений наиболее широкое распространение в современной технике и промышленности получили полиорганосилоксаны. Высокая энергия и ионный характер связи Si–O обуславливают

значительную термическую стабильность этих соединений. Модифицированные полисилоксаны находят широкое применение в катализе и газовой хроматографии [1, 2], используются в качестве активного вещества в потенциометрических сенсорах [3]. Предпочтительным способом их получения является золь-гель-метод, основное преимущество которого заключается в возможности варьировать природу и соотношение как структурирующих, так и функционализирующих реагентов. Ранее нами было показано [4], что полисилоксан, модифицированный тиомочевинными группами, эффективно извлекает платину из разбавленных растворов. Вместе с тем, систематического исследования его физико-химических свойств не проводилось. Одной из важнейших характеристик полимерных сорбентов является термическая устойчивость, которая определяет температурную область их возможного применения. В работах [5, 6] выполнен термический анализ ксерогелей с различными функциональными группами и сделаны предположения о механизме разрушения сорбентов, однако систематического анализа продуктов пиролиза, а следовательно, и экспериментального подтверждения хода термодеструкции полисилоксанов в литературе обнаружить не удастся. Немодифицированный полисилоксан (НМПС) и аминопропилполисилоксан (АППС) являются прекурсорами при синтезе полисилоксана, модифицированного группами тиомочевины (ПСХМТ). Поэтому для более полной характеристики термических свойств последнего необходимо совместное изучение и сопоставление закономерностей термической деструкции **НМПС**, **АППС** и **ПСХМТ**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза сорбентов были использованы (3-аминопропил)триэтоксисилан (АПТЭС, 98%, *Sigma-Aldrich*) и тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%, *Acros organics*).

Синтез **НМПС**. 31.25 г (150 ммоль) ТЭОС смешивали с 4.12 см³ (50 ммоль) пропиламина и при охлаждении добавляли 10 см³ (550 ммоль) воды. Образовавшийся гель

промывали водой при 70–80°C до массового содержания азота менее 1%, измельчали и сушили при 100°C до постоянной массы, получили 7.21 г **НМПС**.

Синтез **АППС**. 6.25 г (30 ммоль) ТЭОС при охлаждении смешивали с 1.5 см³ (83 ммоль) воды и приливали 3.49 см³ (15 ммоль) АПТЭС. Полученный гель сушили при 100°C до постоянной массы, промывали водой и снова сушили. Выход продукта составил 3.28 г.

Синтез **ПСХМТ**. 5.20 г (17 ммоль) **АППС** и 0.45 см³ (19 ммоль) соляной кислоты растирали в ступке, добавляли 0.42 см³ (19 ммоль) тиоцианата аммония и снова растирали, нагревали при 150°C до постоянной массы (~2 часа), охлаждали, промывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и сушили при 100°C до постоянной массы. Выход **ПСХМТ** — 5.84 г.

Все сорбенты переводили в хлоридную форму по стандартной методике [7].

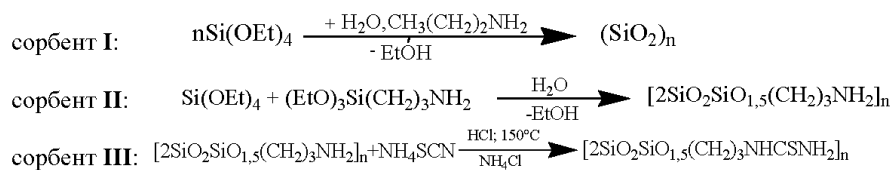
Элементный анализ на углерод, водород и азот выполняли на автоматическом CHN-анализаторе PE 2400 фирмы «Perkin Elmer» (погрешность определения — не более 0,3 %). Кремний в синтезированных образцах определяли гравиметрически, а серу — барийметрически (погрешность определения не превышает 0,34 %). ИК-спектры НПВО регистрировали на ИК-Фурье спектрометре *Thermo Nicolet 6700* в области 400–4000 см⁻¹. Термическую устойчивость образцов оценивали с использованием газоаналитической системы на основе квадрупольного масс-спектрометра *Netzsch STA 409 Luxx/QMS 403 C Aëolos* в интервале температур 40–800°C в токе аргона при скорости нагревания 10 °/мин.

Для исследования влияния платины на термодеструкцию полисилоксанов сорбенты приводили в контакт с раствором платины (IV) (навеску металлической платины при нагревании растворяли в “царской водке”, раствор упаривали досуха, добавляли концентрированную хлороводородную кислоту и кристаллический хлорид натрия, снова упаривали досуха, сухой остаток растворяли в хлороводородной кислоте (1:1) и доводили в мерной колбе до метки водой; полученный раствор стандартизировали

комплексометрически). Для поддержания кислотности сорбционного раствора использовали универсальную буферную смесь с ранее установленным pH 2. Точные значения pH растворов контролировали с помощью иономера *И-130М*. В качестве фонового электролита применяли хлорид калия. Сорбционные растворы выдерживали в контакте с сорбентом в течение предварительно установленного времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбенты синтезировали в соответствии со следующими схемами:



Сорбент **II** ($[2\text{SiO}_2\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_n$) получали золь-гель методом (гидролитической сополиконденсацией тетраэтоксисилана и аминопропилтриэтоксисилана — АПТЭС). Т.к. аминопропильные группы рассматривали как автокаталитические компоненты [8], сорбент **I** синтезировали в присутствии пропиламина.

Синтез сорбента **III** ($[2\text{SiO}_2\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_2)_3\text{NHCSNH}_2]_n$) заключался в модифицировании аминогрупп сорбента **II** остатками тиомочевины.

Полученные нами сорбенты представляют собой белые (**I** и **II**) или желтоватые (**III**) порошкообразные вещества. Заниженное, в сравнении с расчетным (*табл. 1*), содержание атомов в **III** свидетельствует о наличии в данном сорбенте существенного количества поглощенной воды. Отношение C/S завышено относительно ожидаемого, что может быть связано с наличием в структуре сорбента **II** аминопропильных групп, не прореагировавших с тиоцианатом аммония. Отношение N/S (2.38) несколько выше, чем можно было ожидать из структуры тиомочевинного фрагмента, что подтверждает наличие немодифицированных аминогрупп.

Таблица 1.

Элементный анализ полисилоксанов

Сорбент	Данные элементного анализа, масс. %: найденно (вычислено)					C/N, моль/моль	C/S, моль/моль	Концентрация привитых групп*, ммоль/г
	Si	C	H	N	S			
I	42.00 (46.74)	2.18 (—)**	0.89 (—)**	0.6 (—)**	—	4.24 (—)**	—	0.43 (—)**
II	34.68 (36.57)	15.04 (15.64)	3.41 (3.50)	5.28 (6.10)	—	3.32 (2.99)	—	3.77 (4.57)
III	30.71 (29.13)	12.02 (16.61)	3.06 (3.14)	6.12 (9.73)	5.85 (11.08)	2.29 (1.99)	5.48 (3.99)	2.18 (2.91)

*Рассчитана по данным элементного анализа (из соотношения реагентов).

**Теоретически этих элементов не должно быть в структуре сорбента, однако экспериментально они обнаруживаются, что связано с особенностями методики синтеза.

Возникновение в ИК-спектрах (рис. 1а) интенсивной полосы поглощения в области $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с плечом со стороны более высоких частот ($1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) связывают с валентными колебаниями силоксановых связей матрицы, к которой привиты молекулы с метиленовыми группами [9]; присутствие последних подтверждается и наличием полосы поглощения около 800 см^{-1} [10]. Группа полос поглощения наблюдается в области валентных колебаний связей C–H ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) [11]. Широкую полосу при $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ нельзя однозначно отнести к колебаниям O–H или N–H-связей, однако во всех спектрах присутствует полоса $\delta(\text{OH})$ при $1620\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, колебания $\delta(\text{NH})$ при 1560 см^{-1} характерны для азотсодержащих образцов. Связи Si–O(H) обнаруживают себя в спектре около $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$. Идентифицировать наличие тиомочевинных групп в структуре ПСХМТ не удастся в силу перекрывания тиоамидных полос: $[\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})]$ с $\nu(\text{Si-O-Si})$; $[\nu(\text{C=S})]$ — с $\nu(\text{Si-C})$; $\nu(\text{N-C-N})$ — с $\delta(\text{NH}_2)$, однако присутствие атомов серы и азота (последний обнаруживается в виде первичных, в том числе протонированных аминогрупп) подтверждается РФЭС-спектроскопически [12].

Термическая стабильность полимерного сорбента оценивается величиной термостойкости — предельной температуры, до которой не происходит химического изменения структуры полимера, отражающегося на его свойствах [13]. Очевидно, в случае полисилоксанов, не содержащих функциональных групп, под деструкцией следует понимать процесс разрушения силоксанового скелета в результате разрыва связей Si–O. Для модифицированных сорбентов предельной является температура, при которой происходит отрыв функциональных групп либо химическое превращение (в частности, окисление) последних.

Прочность химической связи соответствует предельной колебательной энергии, которой молекула может обладать до момента разрыва связи. Поскольку колебательная энергия увеличивается при нагревании, термическая стабильность определяется энергией диссоциации различных связей [14]. Наименее прочная связь в полиорганосилоксанах — Si–C ($E_{\text{дисс.}} = 76$ ккал/моль). Температура полураспада полимера с такой связью, рассчитанная по формуле $T_{1/2} = 5,75 \cdot E_{\text{дисс., ккал/моль}} + 185$ [15], составляет 349 °C. Для немодифицированных полисилоксановых ксерогелей, содержащих исключительно связи Si–O, температура полураспада достигает 533 °C. Поляризованные, частично ионные связи Si–C и Si–O прочнее ковалентных, если выражать их прочность как энергию теплового распада в инертной среде, однако поляризация, как правило, резко повышает способность атомов к реакциям окисления в присутствии влаги или кислорода воздуха. С повышением температуры эта кинетическая нестабильность термодинамически устойчивых связей возрастает. Таким образом, при введении функциональных групп в органический радикал при атоме кремния можно ожидать снижения термостойкости материала. В то же время термические свойства полимера определяются не только наличием и строением привитых групп, но и конфигурацией цепи макромолекулы [16]. Повышению термостойкости полимеров способствуют сильные межмолекулярные взаимодействия, кристалличность, наличие поперечных связей и т.п. [17].

На кривых ТГ (*рис. 2*) можно выделить 3 участка потери массы. Первый, с максимумом около 100 – 120 °С, связан с удалением физически сорбированной воды, что подтверждается эндотермическими эффектами на кривых ДТА. В температурном интервале 170 – 430 °С происходит термическое окисление функциональных групп, что приводит к убыли массы сорбентов. В интервале температур 400 – 800 °С имеет место полное выгорание оставшейся органической части, и на кривых ДТА регистрируются экзотермические эффекты. Кроме того, при этих температурах возможна конденсация остаточных силанольных групп. Отсутствие термических эффектов на ДТА-кривой НМПС объясняется незначительным количеством аминогрупп, которые, очевидно, не влияют на термические свойства сорбента.

Суммарная убыль массы АППС достигает 26 % и хорошо соотносится с потерей массы (около 24 %), рассчитанной в предположении, что все функциональные группы элиминируются, а силанольные — конденсируются. Аналогичная картина наблюдается для ПСХМТ. Количественное выгорание привитых групп подтверждается исчезновением полос колебаний связей О–Н, N–Н, С–Н в ИК-спектрах термически обработанных образцов (*рис. 1б*). Косвенно термостабильность самой матрицы в исследуемом интервале температур подтверждается и малой убылью массы НМПС, не превышающей 10 %. Из этого можно сделать вывод о высокой термической устойчивости полисилоксановой матрицы в сравнении с модифицированными материалами.

Определение механизма термического разложения образца существенно облегчается, когда известны промежуточные продукты распада и температуры начала стадий деструкции. В *таблице 2* представлен анализ масс-спектрометрических данных пиролиза исследуемых сорбентов (в качестве примера на *рис. 3* приведена масс-спектрограмма для ПСХМТ). Соотнесение величины m/e с природой вещества, выделяющегося в газовую фазу, выполнено с учетом предположения о тождественности

структуры молекулярного иона и молекулы [18] на основании масс-спектров предполагаемых продуктов термоллиза (табл. 3).

Таблица 2

**Масс-спектрометрический анализ продуктов
термического разложения сорбентов**

m/e	Исходный сорбент			Молекулярный ион	Сорбент после взаимодействия с ионами Pt (IV)		
	Образец	Сигнал			Сигнал		Образец
		T, °C	-log (I _{max})		-log (I _{max})	T, °C	
17	НМПС	125 360	10,15 10,22	NH ₃ ⁺	10,18 10,3	170 ↑ 400 ↑	НМПС
	АППС	150 360	8,92 9,11		10,08 ↑ 10,08 ↑ 10,11	198 ↑ 350 460 – 490	АППС
	ПСХМТ	70,37–192,80 267,56 380,06	9,88 9,70 9,71		10,36 ↑ 10,12 ↑	192,44 ↑ 389,94 ↑	ПСХМТ
18	НМПС	НЕ ОБНАРУЖЕН		H ₂ O ⁺	10,47	189,99	НМПС
	АППС	214,98 437,48	9,86 10,09		10,27 ↑	197,76 ↓	АППС
	ПСХМТ	223,72 > 561,22	10,05 10,12		НЕ ОБНАРУЖЕН		ПСХМТ
26	НМПС	НЕ ОБНАРУЖЕН		CH≡CH ⁺	12,33	239,99	НМПС
	АППС	229,98 609,98	12,33 11,59		11,94 ↑	452,76 ↓	АППС
	ПСХМТ	563,72	11,48		12,18 ↑	470,06 ↓	ПСХМТ
27	НМПС	НЕ ОБНАРУЖЕН		HCN ⁺	НЕ ОБНАРУЖЕН		НМПС
	АППС	442,48 602,48	11,56 11,35		11,57	442,76	АППС
	ПСХМТ	561,22	11,17		НЕ ОБНАРУЖЕН		ПСХМТ
30	НМПС	305,24 400,24	11,55 11,53	NO ⁺	11,80 ↑ 11,72 ↑	419,56 ↑ 566,85 ↑	НМПС
	АППС	300,63– 723,13	11,43– 11,46		11,70 10,61	356,94 504,46	АППС
	ПСХМТ	277,56 482,56	11,22 10,21		11,57 ↑ 10,41 ↑	372,44 ↑ 564,94 ↑	ПСХМТ
41	НМПС	НЕ ОБНАРУЖЕН		CH≡CH–CH ₃ ⁺	НЕ ОБНАРУЖЕН		НМПС
	АППС	447,48 589,98	11,71 11,57		11,60 ↓	437,76 ↓	АППС
	ПСХМТ	563,72	11,52		НЕ ОБНАРУЖЕН		ПСХМТ
42	НМПС	НЕ ОБНАРУЖЕН		CH ₂ =CH– CH ₃ ⁺	НЕ ОБНАРУЖЕН		НМПС
	АППС	589,98	12,08		11,92 ↓	435,26 ↓	АППС
	ПСХМТ	558,72	11,99		НЕ ОБНАРУЖЕН		ПСХМТ
44	НМПС	302,74 465,24	10,75 10,77	CO ₂ ⁺	10,74 10,47 ↓	407,00 ↑ 546,90 ↑	НМПС

	АППС	165,63 320,63– 693,13	9,99 10,08– 10,10		10,83 10,82– 10,13 10,06	364,52 427,31– 681,81 751,84	АППС
	ПСХМТ	360,06 > 445,06	9,92 9,73		10,35 ↑ 10,11 ↑	394,94 ↑ 569,94 ↑	ПСХМТ
46	НМПС	НЕ ОБНАРУЖЕН		NO ₂ ⁺	НЕ ОБНАРУЖЕН		НМПС
	АППС	195,63 330,63– 658,13	12,07 12,13– 12,04		12,35 ↑ 12,20	191,87 >439,85	АППС
	ПСХМТ	232,56 – 407,56 > 447,56	11,96 11,96		12,29	387,44	ПСХМТ
64	НМПС*	—	—	SO ₂ ⁺	—	—	НМПС
	АППС*	—	—		—	—	АППС
	ПСХМТ	202,56 340,06 455,06	11,69 10,56 11,32		11,71 11,55 ↑ 11,70 ↑	269,94 ↑ 372,44 ↑ 524,94 ↑	ПСХМТ
	АППС						АППС
	ПСХМТ						ПСХМТ

* Анализ газовой фазы продуктов разложения на наличие SO₂ не проводился.

Таблица 3

**Нормализованные масс-спектры возможных продуктов термического разложения
функциональных групп сорбентов**

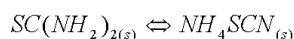
Молекула	m/e ; интенсивность, %					Литература
NH ₃	17 ; 100	16 ; 80	15 ; 7	14 ; 2	18 ; 0.4	[19]
H ₂ O	18 ; 100	17 ; 22	16 ; 3	19 ; 0.5	20 ; 0.3	
NO	30 ; 100	14 ; 7.6	15 ; 2.4	16 ; 1.5	31 ; 0.5	
NO ₂	30 ; 100	46 ; 37	16 ; 22	14 ; 9.6	—	
CO ₂	44 ; 100	28 ; 6	16 ; 5	22 ; 2	45 ; 1	
CO	28 ; 100	12 ; 4.6	16 ; 1.7	29 ; 1.2	—	
SO ₂	64 ; 100	48 ; 49	32 ; 11	16 ; 5	66 ; 5	
COS	60 ; 100	32 ; 58	28 ; 14	44 ; 8	62 ; 4	
CS ₂	76 ; 100	44 ; 16	32 ; 14	78 ; 8	38 ; 5	
HCN	27 ; 100	26 ; 17	12 ; 4	28 ; 1.7	13 ; 1.7	
H ₂ NCN	42 ; 100	28 ; 20	41 ; 16	43 ; 11	27 ; 5	
C ₃ H ₆	41 ; 100	39 ; 72	42 ; 70	27 ; 38	40 ; 29	
C ₂ H ₂	26 ; 100	25 ; 19	24 ; 5	13 ; 3	12 ; 0.7	
HNCS	59 ; 100	32 ; 50	44 ; 20	27 ; 18	26 ; 9	[20, 21]
H ₂ S	34 ; 100	32 ; 44	33 ; 42	36 ; 4	35 ; 3	[19]

Эксперимент показывает, что основными продуктами пиролиза являются вода, аммиак, оксиды углерода, азота, а также серы (в случае ПСХМТ). В то же время в газовой

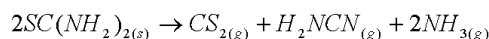
фазе не удастся обнаружить низшие алкилсиланы, в том числе и аминированные. Отсюда логично предположить разрыв связей Si–C и C–N. Окисление привитых органических групп в инертной атмосфере аргона может быть поставлено под сомнение, однако следует учитывать, что даже следовые количества кислорода в аргоне сильно ускоряют разложение полиорганосилоксанов [22], хотя кислород не действует непосредственно на силоксановые связи, но способен окислять боковые заместители полимера [23]. Кроме того, окисление может происходить и за счет воды, присутствующей в порах сорбента, а также за счет воды, образующейся при конденсации остаточных силанольных групп [13].

Разложение свободной тиомочевины в инертной атмосфере азота, исследованное в работе [24] методами термогравиметрии и калориметрии с ИК-спектроскопическим анализом продуктов разложения, протекает в несколько стадий.

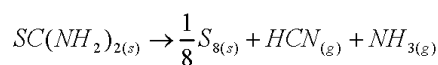
В интервале температур 171,2 – 187,5 °C происходит изомеризация тиокарбамида с образованием тиоцианата аммония:



При 218,5 °C скорость разложения остаточного тиокарбамида и образовавшегося тиоцианата достигает своего максимума, и в это время в ИК-спектрах обнаруживаются полосы поглощения связей в CS_2 , H_2NCN , $HNCS$ и NH_3 , выделяющихся в ходе реакций:

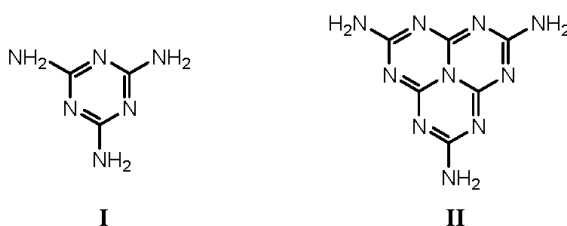


Возможен также другой путь разложения тиомочевины [25]:

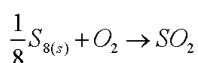
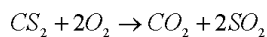
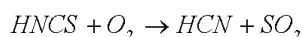


Масс-спектрометрический сигнал иона с m/e 42 (H_2NCN^+) в интервале температур 200 – 300 °C отсутствует как в нашем исследовании (рис. 3), так и в работе [24]. Тем не менее, ИК-спектроскопически выделение этого газа регистрируется в [25], также как и небольшой сигнал соответствующего молекулярного иона в масс-спектре при ≈ 220 °C.

Между тем, H_2NCN может полимеризоваться с образованием меламина (*структура I*) [24], который при $354\text{ }^{\circ}\text{C}$ плавится с отщеплением аммиака и образованием мелема (*структура II*) [26]. Мелем, в свою очередь, устойчив до температуры $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, выше которой конденсируется с выделением аммиака в термостойкий полимер [27]. Очевидно, что в этом случае в ИК-спектрах должны появиться полосы колебаний соответствующих связей, однако обнаружить их нам не удалось (*рис. 1б*).



В присутствии кислорода протекает окисление цианамидов, сероуглерода, синильной и изотиоциановой кислоты [25]:



Таким образом, в присутствии кислорода основными продуктами пиролиза должны являться оксиды серы, углерода и азота.

Вероятно, аналогичные реакции имеют место и при разложении функциональных тиомочевинных групп сорбента. Эндотермические эффекты, зафиксированные при 180 и $222\text{ }^{\circ}\text{C}$ авторами [24], обнаруживаются и на полученных нами ДТА-кривых.

Разложение аминированного полисилоксана протекает подобным образом с образованием оксидов азота, аммиака и воды, а также летучих углеводородов (*табл. 2*).

Образование оксидов азота, серы и углерода связано с окислением функциональных групп сорбентов, происходящем при дальнейшем повышении температуры: потеря массы при нагревании от 450 до 800 °С связана с полным выгоранием оставшейся органической части, что подтверждается исчезновением соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах сорбентов, прошедших термическую обработку.

Наличие пор в твердом полиорганосилоксане создает локальные участки в полимерной матрице, где может проявиться подвижность некоторых элементов цепей и повыситься вероятность прохождения деструкционных процессов [13]. При нагревании, кроме того, возрастает и роль межфазных взаимодействий на границах раздела «энергоненасыщенная поверхность – стенка поры – полость поры, наполненная продуктами деструкции – полимер, неоднородный по составу и строению». Летучие продукты деструкции и продукты реакции отрыва боковых заместителей могут скапливаться в порах, диффундировать сквозь двухфазную систему полимер – пора или диффундировать вместе с порой за счет повышения температуры и повышения давления внутри поры. Процесс выделения летучих продуктов при нагреве можно разделить на две стадии: образование летучих продуктов и диффузия их через объем полимера, причем диффузия является лимитирующей стадией. Выход CO_2 связан с окислением уже выделившихся продуктов разложения [28]. Окисление отражается наличием экзотермических эффектов.

Интересной задачей представляется выяснение роли сорбированного металла (в частности, платины) в изменении термических свойств сорбционного материала. Сравнение масс-спектрограмм сорбентов до и после сорбции платины (*табл. 2*) показывает, что в присутствии металла интенсифицируется выделение аммиака, оксидов азота и оксида серы (в случае ПСХМТ) при разложении модифицированных сорбентов. При этом температуры, при которых фиксируется выделение газов, сдвигаются в область более высоких значений. Это позволяет сделать вывод о том, что введение металла,

способного координироваться с функциональными группами сорбента [5,29, 30], в некоторой степени стабилизирует связи в структурном фрагменте и повышает термическую устойчивость. Необходимо отметить, что при этом усиленное отщепление пропиленовых и ацетиленовых фрагментов происходит при более низких температурах. Это означает, что при перераспределении электронной плотности наблюдается поляризация связи C-N в пропилтиомочевинном фрагменте.

ВЫВОДЫ

1. Полисилоксановая матрица полученных золь-гель-методом сорбентов является термически устойчивой вплоть до 800°C.
2. Термическая деструкция синтезированных сорбентов начинается уже при температурах 150 – 200 °C и заключается в отщеплении и окислении функциональных групп с разрывом связей Si–C. Основными продуктами термоллиза являются вода, аммиак, оксиды углерода, азота, а также серы (в случае ПСХМТ). При этом матрица сохраняет полисилоксановую структуру вплоть до 800 °C
3. Адсорбция металлов, способных образовывать комплексные соединения с модифицирующими группами сорбентов, повышает термическую устойчивость поглотителей за счет перераспределения электронной плотности в функционализирующем фрагменте.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.)

ЛИТЕРАТУРА

-
1. Cermak J., Kvicalova M., Blechta V. et al. Hydrogenation catalytic activity of substituted cyclopentadienyl titanium complexes anchored on polysiloxanes prepared by a sol-gel procedure // J. Chromatogr. A. 1996. V. 509. № 1. P. 77–84.

-
2. El-Nasser A.A., Parish R.V. Solid polysiloxane ligands containing glycine- or iminodiacetate-groups: synthesis and application to binding and separation of metal ions // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 19. P. 3463–3466.
 3. Colilla M., Darder M., Aranda P. et al. Amino-polysiloxane hybrid materials as carbon composite electrodes for potentiometric detection of anions // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 35–36. P. 3844–3851.
 4. Голуб А.Я., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Бердюгин Ю.А. Исследование сорбции ионов платины (IV) новым кремнийорганическим сорбентом, содержащим силилпропилиомочевинные группы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1151–1156.
 5. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M. Preconcentration and Separation of Copper (II) by 3-Aminopropylpolysiloxane Immobilized Ligand System // J. of Sol-Gel Sci. and Technology. 2005. Vol. 34. № 2. P. 165 – 172.
 6. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M., Chehimi M.M. et al. Metal uptake by porous iminobis(N-2-aminoethylacetamide)-modified polysiloxane ligand system // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 65. № 2–3. P. 299–310.
 7. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
 8. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications // J. of Organom. Chem. 2007. V. 692. № 14. P. 2861–2886.
 9. Safa K., Bahadori A., Tofangdarzadeh S., Nasirtabrizi M. Trisyl modification of epoxy- and chloromethyl-polysiloxanes // J. Iran. Chem. Soc. 2008. V. 5. № 1. P. 37–47.
 10. Bois L., Bonhommé A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier Fr. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 221. № 1–3. P. 221–230.

-
11. Kovalchuk T., Sfihi H., Kostenko L., Zaitsev V., Fraissard J. Preparation, Structure and thermal stability of onium- and amino-functionalized silicas for the use as catalysts supports // *Journal of colloid and interface science*. 2006. № 302. P. 214–229.
 12. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г. и др. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов // *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 4. С. 492–498.
 13. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1982. 208 с.
 14. Sawada H. Thermodynamics of Polymerization. I // *Polymer reviews*. 1969. Vol. 3. № 2. P. 313 – 338.
 15. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
 16. Мелвил Г. Будущее полимерной науки // *Усп. химии*. 1966. Т. 35. Вып. 6. С. 999 – 1005.
 17. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 412 с.
 18. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
 19. NIST Chemistry Webbook Standard Reference Database № 69, 2005 Release (<http://webbook.nist.gov/chemistry>), EPA Vapor Phase Library.
 20. Kambouris P., Plisnier M., Flammang R. et al. Thiofulminic acid and Nitrile sulfides in the gas phase // *Tetrahedron Lett.* 1991. V. 32. № 11. P. 1487–1490.
 21. Cradock S., Ebsworth E.A.V., Murdoch J.D. Photoelectron Spectra of Some Group 4 Pseudohalides and Related Compounds // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1972. V. 68. P. 85–100.
 22. Меткин И.А., Пиотровский К.Б. Влияние следов кислорода на термодеструкцию полидиметилсилоксана в среде аргона // *Журн. прикл. химии*. 1973. Т. 46. № 8. С. 1749 – 1753.

-
23. Thomas T.H., Kendrick T.C. Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres // J. Polym. Sci. Part A-2: Polymer physics. 1969. V. 7. № 3. P. 537 – 549.
24. Wang S., Gao Q., Wang J. Thermodynamic analysis of decomposition of thiourea and thiourea oxides // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 36. P. 17281 – 17289.
25. Madarász J., Bombicz P., Okuya M. et al. Comparative online coupled TG-FTIR and TG/DTA –MS analyses of the evolved gases from thiourea complexes of SnCl_2 Tetrachloropenta(thiourea) ditin (II), a compound rich in thiourea // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. V. 72. № 2. P. 209 – 214.
26. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3. / Под ред. Кнунянц И.Л. и др. М.: «Советская энциклопедия», 1964. 1112 с.
27. Финкельштейн А.И., Спиридонова Н.В. Химические свойства и молекулярное строение производных симм-гептазина // Усп. химии. 1964. Т. 33. Вып. 7. С. 900 – 912.
28. Островский В.В., Глебова И.Б., Стародубцева Н.Н. и др. Исследование деструкционных процессов в органосиликатных покрытиях / Неорганические и органосиликатные покрытия. Л.: Химия, 1975. 360 с.
29. Лосев В.Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Томск, 2007. 43 с.
30. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: КомКнига. 2005. 592 с.

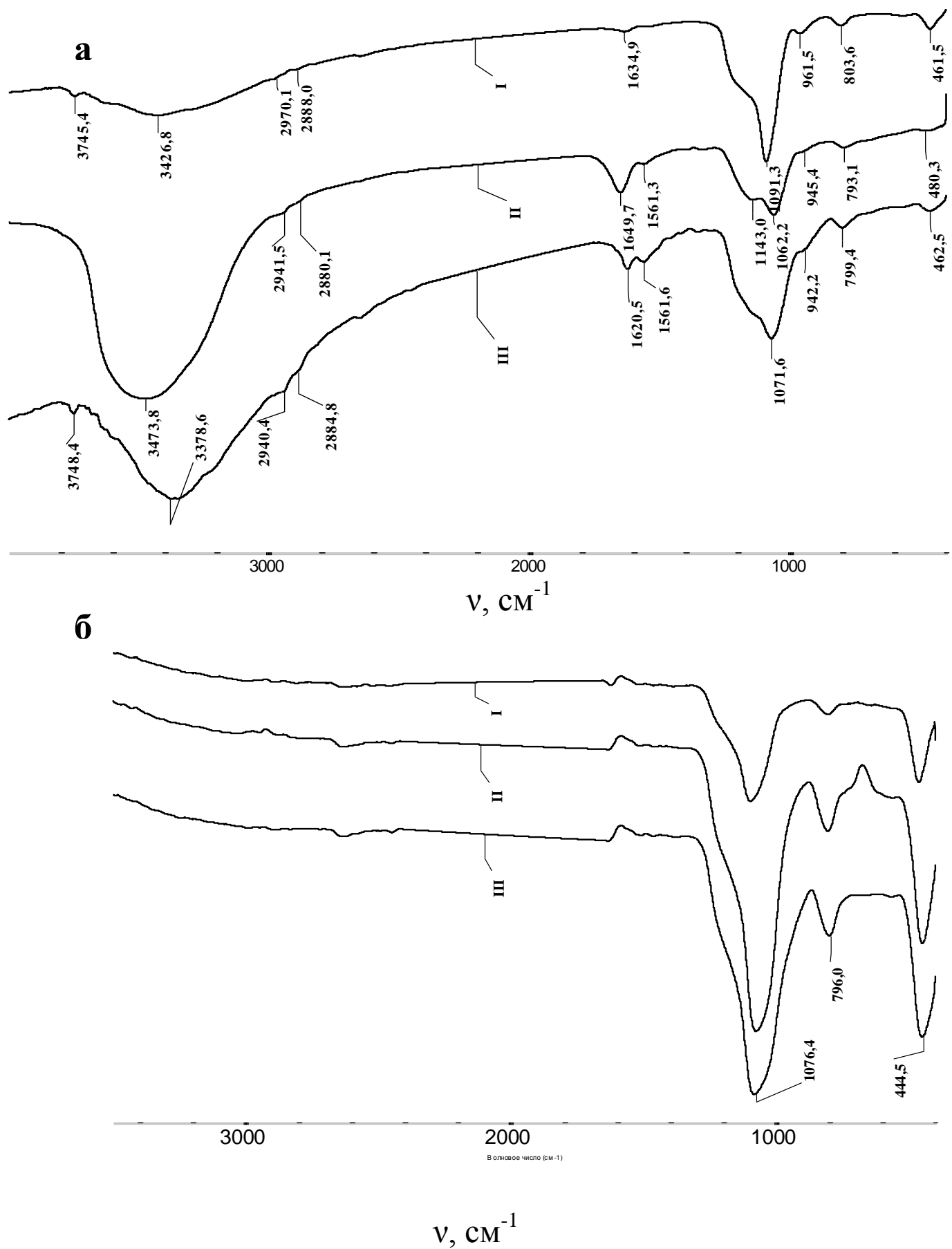


РИС. 1. ИК-СПЕКТРЫ НМПС (I), АППС (II) И ПСХМТ (III): А) ИСХОДНЫХ ОБРАЗЦОВ; Б) ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ 800°С.

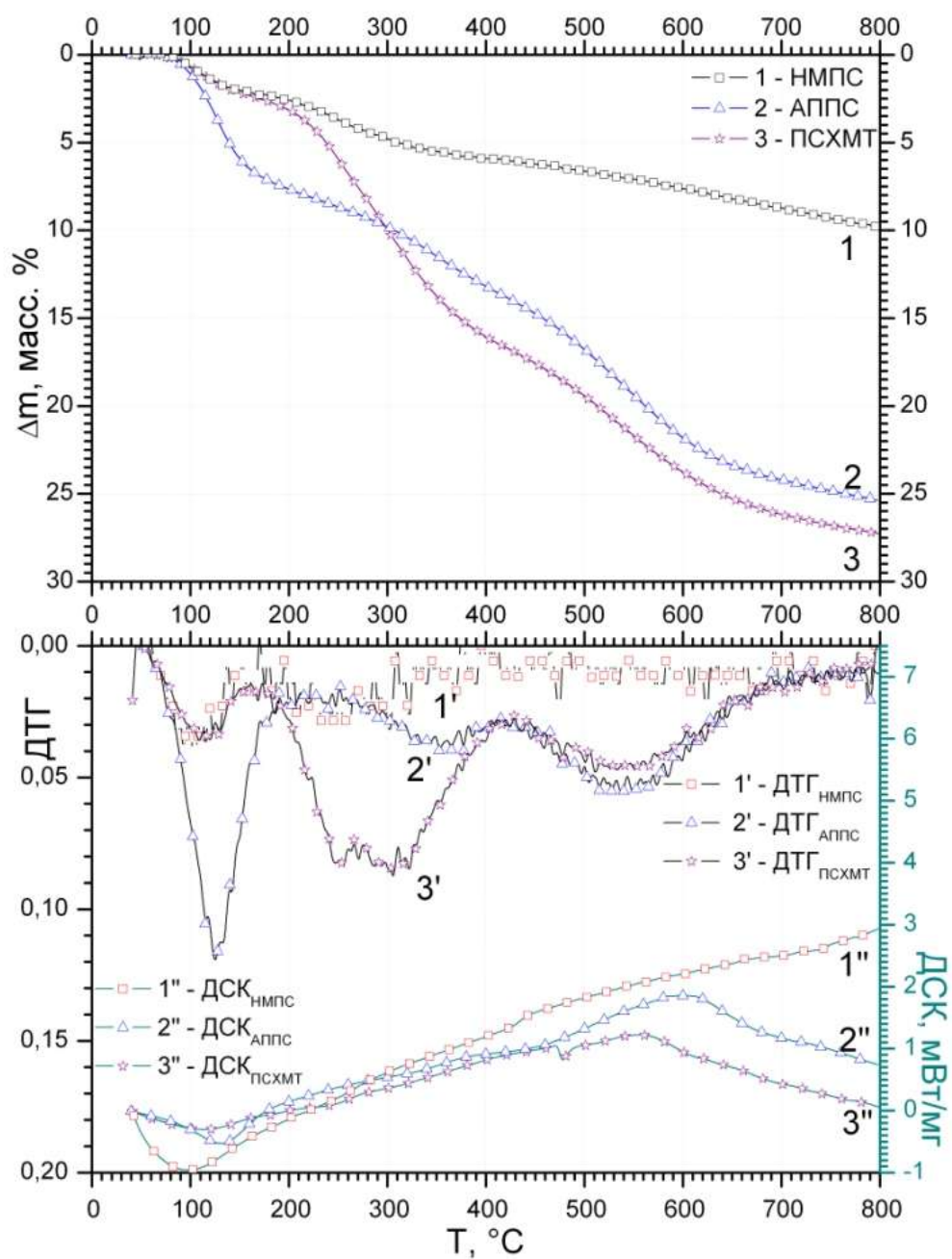


РИС. 2. ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ

НМПС (1 — ТГ, 1' — ДТГ, 1'' — ДСК),

АППС (2 — ТГ, 2' — ДТГ, 2'' — ДСК) И

ПСХМТ (3 — ТГ, 3' — ДТГ, 3'' — ДСК).

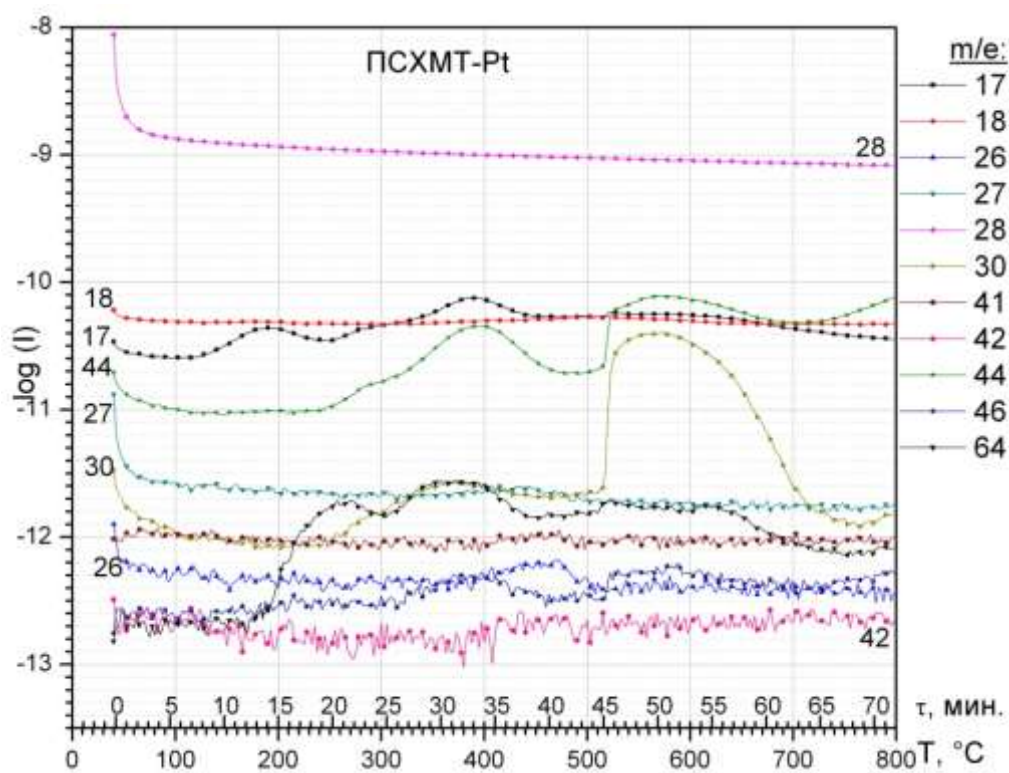
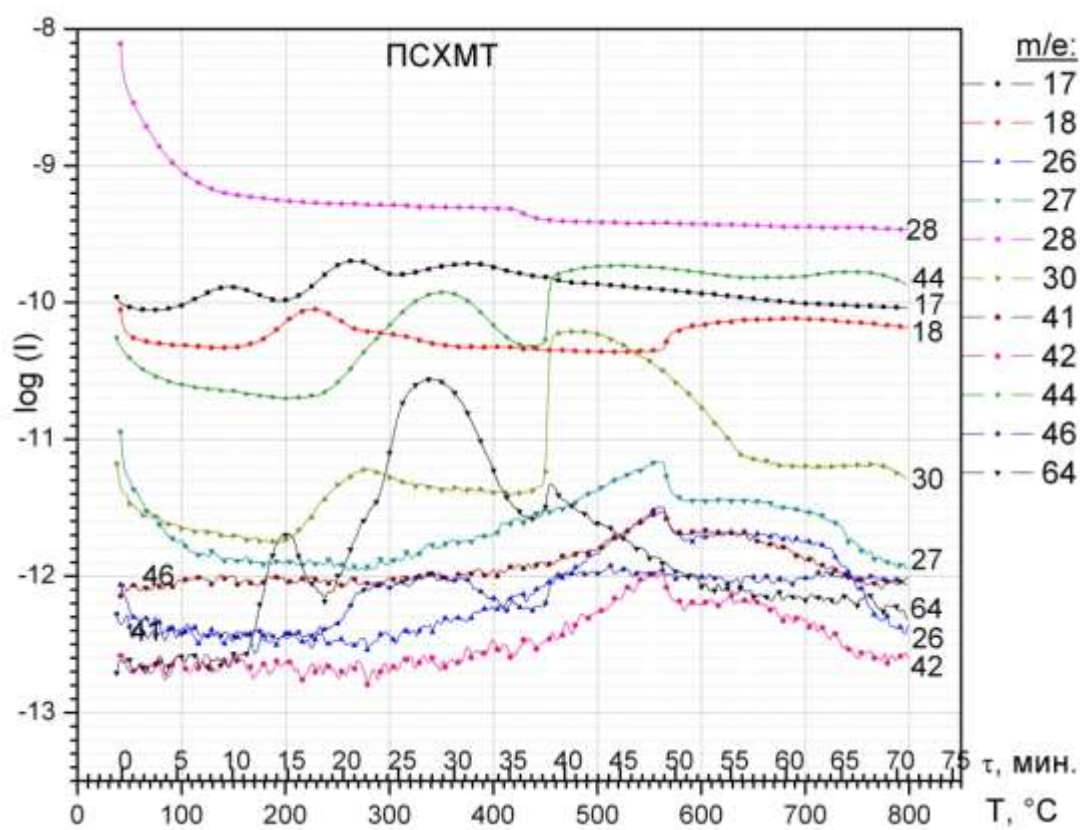


РИС. 3. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы продуктов разложения:
А) ПСХМТ; Б) ПСХМТ с сорбированной платиной (IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения 3 этапа научно исследовательской работы по реализации государственного контракта П 278 от 23 июля 2009 года можно выделить основные полученные результаты:

1. Оценена селективность семи принципиально новых сорбентов по отношению к ионам переходных металлов

2. Впервые рассчитаны коэффициенты распределения и селективности для сорбентов на полимерной матрице с функциональными группами иминодипропионовой кислоты. Установлено, что наиболее селективен к ионам меди(II) сорбент 1, в структуре которого функциональная иминодипропионатная группа непосредственно соединена с бензольным кольцом. Сорбент 3 с алифатической полимерной матрицей является групповым для концентрирования суммы ионов переходных металлов из разбавленных растворов. Установлено, что воздействие микроволнового излучения (МВИ) в процессе сорбции уменьшает время концентрирования, но снижает селективность процесса.

3. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для контроля за содержанием ионов металлов в равновесных растворах в процессе сорбции позволило изучить сорбцию ионов переходных металлов при совместном присутствии. Впервые изучена сорбция ионов металлов на сорбентах 1 и 3 из четырехкомпонентных систем. Установлен факт взаимного влияния ионов при сорбционном концентрировании.

4. Комплексное изучение свойств сорбентов 4-6, связанных цепочкой синтеза как прекурсоры и продукты (полисилоксан \Rightarrow аминопропилполисилоксан \Rightarrow полисилоксан, модифицированный тиомочевинными группами) позволило определить условия разделения ионов тяжелых металлов на данных сорбентах. Сорбент 5 очень эффективен при извлечении Pb(II) (коэффициент распределения для свинца достигает 4-х порядков ; возможно также отделение Cu(II) и Zn(II) от Co(II) и Ni(II) при pH 7-10. Сорбент 6 селективно извлекает Bi(III) (0.1–2 моль/дм³ HCl), Pt(IV) (pH=2) и Pb(II) (pH>3). Ионы двухвалентных Co, Ni, Cu и Zn сорбируются из щелочных растворов, коэффициент распределения для меди оказывается наибольшим, что позволяет выделять медь на фоне других 3d-металлов в отсутствие свинца.

5. Пиридилалкилированные аминопропилполисилоксаны (сорбенты 7 и 8) синтезированы впервые по золь-гель технологии. Для сорбента 7 определены константы устойчивости поверхностных комплексов и на их основе составлены ряды селективности: Cu(II) (4.03)>Zn(II) (2.56)>Co(II) (1.89)>Ni(II) (1.19).

На основании различий в сродстве ионов переходных металлов к данному сорбенту и изучения кинетики сорбции ионов переходных металлов установлены условия селективного выделения меди(II) из разбавленных растворов на сорбенте 7.

Области практического применения полученных результатов.

В ходе выполнения 3 этапа НИР и обобщения всех результатов, полученных на трех этапах выполнения проекта разработаны сорбционно-спектроскопические методики определения содержания меди(II) в водопроводной воде с использованием сорбентов 1, 2 и 7. Метрологическая обработка полученных результатов показала, что относительная погрешность результатов не превышает 5-10 %. Определение возможно на уровне концентраций, сравнимых с ПДК и ниже.

Эти методики могут быть использованы в лабораториях санитарного контроля промышленных предприятий, лабораториях системы эколого-аналитического мониторинга и других лабораториях, занимающихся анализом водных объектов.

Результаты, полученные при выполнении данного проекта используются в научно-педагогической деятельности при чтении специальных курсов «Комплексные соединения в аналитической химии», «Анализ объектов окружающей среды», «Оптические методы анализа», «Методы разделения и концентрирования в аналитической химии», «Гетерогенные процессы и поверхностные явления», читаемые в рамках бакалавриата и магистратуры по направлениям «Аналитическая химия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность» в Институте естественных наук Уральского федерального университета.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества".
- 2 ГОСТ 9.314. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. 14 с.
- 3 Camel V. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2003. V. 58, № 7. P. 1177–1233.
- 4 Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // *Успехи химии.* 2005. Т.74, № 1. С.41-66.
- 5 Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // *Успехи химии.* 2000. Т.6, № 3. С.203-217.
- 6 Prasada Rao T., Kala R., Daniel S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics // *Analytica Chimica Acta.* 2006. V. 578, № 2. P. 105–116.
- 7 Panpan L., Fuqiang L., Lanjuan L. and et al. Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms // *Talanta.* 2010. V. 81, № 1-2. P. 424–432.
- 8 Vassileva E., Furuta N. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters // *Spectrochimica Acta. Part B.* 2003. V. 58, № 8. P. 1541–1552.
- 9 Zaimawati Z., Michael J. N. Ion-exchange equilibria of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} with iminodiacetic acid resin Amberlite IRC-748 // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 99, № 3-4. P. 175-180.
- 10 Palant A. A., Gracheva O. M., Bryukvin V. A. Sorption extraction of cobalt Ions from nitrate media by the iminodiacetate chelating resins Lewatit TR-207 and TR-260 // *Russian Metallurgy (Metally).* 2006, №. 6. P. 496–499.
- 11 Manuel M., Manuel J.E., Cerda V. Application of flowing stream techniques to water analysis. Part III. Metal ions alkaline and alkaline-earth metals, elemental and harmful transition metals, and multielemental analysis // *Talanta.* 2004. V. 63, № 2. P. 201–223.

-
- 12 Xiao Sheng J., Fu Qiang L., Xin Y. and et al. Adsorption performances and mechanisms of the newly synthesized N,N-di(carboxymethyl) dithiocarbamate chelating resin toward divalent heavy metal ions from aqueous media // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 167, № 1-3. P. 589–596.
- 13 Tokalioğlu Ş., Kartal Ş. and et al. Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with salicylaldoxime for the determination of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Mn(II) ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry // Microchim. Acta. 2008. V. 162, № 1-2. P. 87–92.
- 14 Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Чеброва А.В., Розовский Ю.Г. Сорбция цинка полимерными хелатообразующими сорбентами и ее применение в анализе природных вод // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 3. С. 231-237.
- 15 Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Баранова Н.В., Пестов А.В., Вшивков А.А., Плеханова А.Ю., Зорина М.В. Синтез и физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот // Известия Академии наук. Серия химическая. 2006. № 5. С. 800-806.
- 16 Неудачина Л.К., Осинцева Е.В., Скорик Ю.А. и др. N-арил-3-аминопропионовые кислоты – селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 3. С. 271-277.
- 17 Скорик Ю.А., Неудачина Л.К. и др. Спектрофотометрическое определение меди в сплавах с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-анизидином // Аналитика и контроль. 1998. Т. 2. №2. С. 23-28.
- 18 Скорик Ю.А., Неудачина Л.К. и др. Спектрофотометрическое определение меди в $\text{La}(\text{Sr})\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (M-Co,Mn) с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидином // Заводская лаборатория. 2001. Т.67, № 3. С. 15-16.
- 19 Печищева Н.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К. и др. Люминесцентные свойства некоторых N-арил-3-аминопропионовых кислот и их применение для определения меди(II) в питьевой и сточной воде // Доклады Академии наук. 2006. Т. 408, № 2. С. 199-203.
- 20 Осинцева Е.В., Неудачина Л.К. и др. Люминесцентный метод определения меди в сухих молочных смесях для детского питания // Заводская лаборатория. 2006. Т. 72, № 9. С. 11-15.
- 21 Котов А.В. Комплексный подход к анализу факторов, определяющих селективность взаимодействия органических реагентов с катионами металлов // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, №5. С. 937-951.

-
- 22 Скорик Ю.А., Подберезская Н.В., Романенко Г.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. О селективности анилиндипропионовых кислот к ионам меди (II). Синтез и кристаллическая структура $[\text{CuAdp}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Adp=анилин-N,N-ди-3-пропионат // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48, № 2. С. 246-251.
- 23 Skorik Yu.A., Romanenko G.V., Gomes C.A.R., Neudachina L.K., Vshivkov A.A. Synthesis, XRD structure and properties of diaqua(p-toluidine-N,N-di-3-propionato)copper(II) dihydrate $[\text{Cu}(\text{p-Tdp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Polyhedron. 2002. V.21, № 27-28. P. 2719-2725.
- 24 Cermak J., Kvicalova M., Blechta V. et al. Hydrogenation catalytic activity of substituted cyclopentadienyl titanium complexes anchored on polysiloxanes prepared by a sol-gel procedure // J. Chromatogr. A. 1996. V. 509. № 1. P. 77–84.
- 25 El-Nasser A.A., Parish R.V. Solid polysiloxane ligands containing glycine- or iminodiacetate-groups: synthesis and application to binding and separation of metal ions // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 19. P. 3463–3466.
- 26 Colilla M., Darder M., Aranda P. et al. Amino-polysiloxane hybrid materials as carbon composite electrodes for potentiometric detection of anions // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3844–3851.
- 27 Zub Yu.I., Parish R.V. Functionalized polysiloxane sorbent: preparation, structure, properties and use // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 99. P. 285–299.
- 28 Кудрявцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В. Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 684–709.
- 29 Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Ятлук Ю.Г. и др. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 5. № 4. С. 391–398.
- 30 Голуб А.Я., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Бердюгин Ю.А. Исследование сорбции ионов платины (IV) новым кремнийорганическим сорбентом, содержащим силилпропилтиомочевинные группы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1151–1156.
- 31 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
- 32 Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Корреляционный анализ кислотнo-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 2. С. 296 – 301.

-
- 33 Маторина Н.Н., Шепетюк Л.В., Карлина Л.В., Чельшева О.В., Кагиянц С.М., Чмутов К.В., Галицкая Н.Б., Макаров М.К., Лобачев А.А. Кислотно – основные свойства иминодиацетатных амфотерных ионитов // Сорбция и хроматография. Сборник статей. М.: Наука, 1979. С. 122-125.
- 34 Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Химия, 1984. 173 с.
- 35 Szabadka Ö. Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups // Talanta. 1982. V. 29, № 3. P. 183–187.
- 36 Högfeldt E., Szabadka Ö., Marton A. and et al. Description of the protonation equilibria of complex forming resin by donnan and by the site interaction models a comparison of calculation methods // Reactive & Functional Polymers. 1998. V. 38, № 2-3. P. 113-126.
- 37 Pesavento M., Biesuz R., Gallorini M. and all. Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on chelating resin containing iminodiacetate groups.//Anal. Chem. 1993. V. 65, № 3. P. 2522-2527.
- 38 Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A., Mironova T.V. Acid-base properties of ion exchangers. I. Optimising of potentiometric titration of ion exchangers exemplified by carboxylic acid resins // Reactive and Functional Polymers. 2004. V. 58, № 1. P. 3-12.
- 39 Morlay C., Cromer M., Mouginot Y., Vittori O. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids) // Talanta. 1998. V. 45, № 6. P. 1177-1188.
- 40 Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
- 41 Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник). М.: Химия, 1978. 440 с.
- 42 Chelex 100 and Chelex 20 chelating ion exchange resin. Instruction Manual. Bio-Rad Laboratories. 2000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547.
- 43 Bilba D, Bejan D., Tofan L. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis // Croatica Chemica Acta. 1998. V. 71, № 1. P. 155-178.
- 44 Noresson B., Hashemi P., Olin A. Effect of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent // Talanta. 1988. V.46, № 5. P. 1051-1063.
- 45 Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г. и др. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов //Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 4. С. 492-498.

-
- 46 Safa K., Bahadori A., Tofangdarzadeh S., Nasirtabrizi M. Trisyl modification of epoxy- and chloromethyl-polysiloxanes. //J. Iran. Chem. Soc. 2008. Vol. 5. № 1. P. 37–47.
- 47 Kovalchuk T., Sfihi H., Kostenko L., Zaitsev V., Fraissard J. Preparation, Structure and thermal stability of onium- and amino-functionalized silicas for the use as catalysts supports. //Journal of colloid and interface science. 2006. № 302. P. 214–229.
- 48 Засухин А.С., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Осипова В.А., Москалева Ю.С.. Синтез и структурно-адсорбционные характеристики нового полисилоксанового ксерогеля //Ж. физической химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 478-482.
- 49 Dinu M.V., Dragan E.S. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters // Reactive & Functional Polymers. 2008. V.68, № 9. P.1346-1354.
- 50 Leinonen H., Lehto J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100 // Reactive & Functional Polymers. 2000. V. 43, № 1-2. P. 1-6.
- 51 Agrawal A., Sahu K.K. Separation and recovery of lead from a mixture of some heavy metals using Amberlite IRC 718 chelating resin // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B133, № 1-3. P. 299-303.
- 52 Sides J.L., Kenner C.T. Effect of pH and ionic strength on the distribution coefficients of alkaline earth metals and nickel with chelating ion-exchange resins // Anal. Chem. 1966. V. 38, № 6. P. 707-711.
- 53 Leyden D.E., Underwood A.L. Equilibrium studies with the chelating ion-exchange resin Dowex A-1 // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, № 8. P. 2093-2097.
- 54 Malla M.E., Alvarez M.B., Batistoni D.A. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger // Talanta. 2002. V. 57, № 2. P. 277–287.
- 55 Samczynsky Z. Ion exchange behavior of selected elements on Chelex 100 resin // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2006. V. 24, № 5. P. 781-794.
- 56 Brajter K., Grabarek J. Application of triethylenetetramine to the separation of metal ions on selective exchange resin Chelex 100 // Talanta. 1976. V. 23, № 11-12. P. 876-878.
- 57 Li L., Liu F., Jing X.,c, Ling P., Li A. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: isotherm and kinetic modeling // Water research . 2011. V. 45, № 3. P. 1177-1188.
- 58 Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Евтикова Г.А., Соколов Д.П., Маров И.Н., Золотов Ю.А. Сравнение сорбционной способности гетероцепных и

привитых аминокарбоксильных полимеров.// Ж.неорган.химии.1988. Т.33, № 10. С. 2617-2621.

59 Ковалев И.А., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов // Вестн. Моск.Ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т.41, № 5. С.309-314.

60 Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука. 2007. 320 с.

61 Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. В 2-х томах. М.: Мир, 1985. Т. 1. 545 с.

62 Michelsen L.D., Gideon J.A., Griffith G.P. et al. Removal of soluble mercury from waste water by complexing techniques / Bull. 74. US. Department of industry, Office of water research and technology. 1975.

63 Özacar M., Şengil Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite // Coll and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 242. P. 105–113.

64 Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Издат-во иностранной литературы, 1962. 490 с.

65 Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // Separ. Purif. Methods. 2000. Vol. 29. P. 189–232.

66 El-Nahhal I.M., El-Shetary B.A., Salib K.A.R. et al. Uptake of divalent metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+}) by polysiloxane immobilized triamine-thiol and thiol-acetate ligand system //Anal. Lett. 2001. V. 34. N 12. P. 2189-2202

67 El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., El-Ashgar N.M. Uptake of Divalent Metal Ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) by Polysiloxane Immobilized Monoamine Ligand System //Anal. Letters. 2000. V. 33. N 10. P. 2031-2053.

68 El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M., Zaggout F.R. Uptake of divalent metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) by polysiloxane immobilized diamine ligand system //Anal. Lett. 2001. V. 34. N 2. P. 247-266.

69 El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M. et al. Macrocyclic polysiloxane immobilized ligand system and its structural characterization //J. Disp. Sci. Tech. 2007. V. 28. N 3. P. 445-453.

70 Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов //Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 391-398.

-
- 71 El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications //J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. N 14. P. 2861-2886.
- 72 Papini M.P., Bianchi A., Majone M. Et al. Equilibrium modeling of lead adsorption onto a «Red soil» as a function of the liquid-phase composition //Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. N 8. P. 1946-1954.
- 73 Челнакова П.Н., Колодяжный В.А., Волкова Е.С. Определение устойчивости ионитных комплексов при сорбции катионов меди слабоосновным анионитом АМ-7 //Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2353-2357
- 74 Кичигин О.В. Потенциометрическое исследование устойчивости комплексов полимерных хелатных сорбентов с ионами многовалентных металлов //Вестн. ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 1. С. 46-48.
- 75 Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Симаков П.Е. и др. Сорбция молибдена полимерными хелатными сорбентами с функциональной о-гидрокси-(1-азо-1')-о'-гидроксигруппировкой //Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. №11. С. 2148-2152.
- 76 Симаков П.Е. Концентрирование и определение микроколичеств молибдена (VI), циркония (VI) и титана (VI) в породах и сплавах полимерными комплексообразующими сорбентами. Автореф... канд. хим. наук. /МИТХТ. Москва, 2010. 21 с.
- 77 Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Осипова А.В. Прогнозирование параметров сорбции микроколичеств свинца сорбентами с о-, о'-диоксиазофункциональной аналитической группировкой //Учен. зап. Орлов. гос. ун-та. Сер.: Естеств., техн. мед. науки. 2009. № 2. С. 68-73.
- 78 Мурсалимова М.Л. Физико-химическое обоснование сорбционного извлечения РЗЭ на карбоксильных катионитах из минерализованных растворов и отходов глиноземного производства Уральского региона. Автореф... канд. хим. наук. /ЮУрГУ. Москва, 2009. 19 с.
- 79 Copeland V.C., Singh Ph., Hatfield W.E. et al. The crystal and molecular structure of dibromo(2-(2-aminoethyl)pyridine)copper(II) //Inorg. Chem. 1972. V. 11. N 8. P. 1826-1830.
- 80 Lewis D.L., Hodgson D.J. Molecular structure of diperchloratobis[2-(2-aminoethyl)pyridine]copper(II) //Inorg. Chem. 1974. V. 13. N 1. P. 143-147.
- 81 Ghosh M., Majee A., Nethaji M. et al. Syntheses and characterization of $\text{trans-[NiL}_2\text{(NCS)}_2\text{][L}' = 2\text{-(aminomethyl)pyridine]}$, $\text{trans-[NiL}_2\text{'(NSC)}_2\text{][L}'' = 2\text{-(2-aminoethyl)pyridine]}$ and $\text{trans-[NiL}_2\text{'(NSC)}_2\text{][L}'' = 2\text{-(2-methylaminoethyl)pyridine]}$

complexes: X-ray single crystal structure of *trans*-[NiL₂'(NSC)₂] [L' = 2-(2-aminoethyl)pyridine] //Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. N 6. P. 2052-2055.

82 Copeland V.C., Hodgson D.J. Structure of Bis[2-(2-aminoethyl)pyridine] copper(II) Iodide //Inorg. Chem. 1973. V. 12. N 9. P. 2157-2160.

83 Phirtu Singh, Vicki C. Copeland, William E. Hatfield, and Derek J. Hodgson. Preparation and structure of Bromobis (2-(2-aminoethyl) pyridine) copper (II) Bromide //J. Phys. Chem. 1972. V. 76. N 20. P. 2887-2891.

84 Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 286 с.

85 Lazarin A.M., Borgo C.A., Gushikem Y. et al. Aluminum phosphate dispersed on a cellulose acetate fiber surface Preparation, characterization and application for Li⁺, Na⁺ and K⁺ separation. //Analytica Chimica Acta. 2003. V. 477. №2. P. 305-313.

86 Lazarin A.M., Landers R., Kholin Y.V. et al. Determination of the Constants of Affinity of FeCl₃, CuCl₂, and ZnCl₂ for a Nitrogen-Containing Organosilane Bonded on Al₂O₃–Cellulose Acetate Hybrid Material Surface from Ethanol Solution. // Journal of Colloid and Interface Science. 2002. V. 254. №1. P. 31-38

87 Magosso H.A., Panteleimonov A.V., Kholin Y.V. et al. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-*n*-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 303. №1. P. 18-24

88 Magosso H.A., Fattori N., Kholin Y.V. et al. Adsorption of Metal Ions on Novel 3-*n*-Propyl(Methylpyridinium) Silsesquioxane Chloride Polymers Surface. Study of Heterogeneous Equilibrium at the Solid-Solution Interface. //J. Braz. Chem. Soc. 2009. V. 20. №4. P. 744-752.

89 Добрянская Г.И., Гончарик В.П., Кожара Л.И. и др. Комплексообразование с участием ионов Hg²⁺ на поверхности полисилоксановых ксерогелей, функционализированных 2-меркаптопропильными группами. //Координационная химия. 2009. Т. 35. №4. С. 268-275.

90 Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. //Talanta. 2004. No. 62. P. 1005-1028

91 Ngeontae W., Aeungmaitrepirom W., Tuntulani Th. Chemically modified silica gel with aminothioamidoantraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb (II), Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II). //Talanta. 2007. No. 71. P. 1075–1082.

-
- 92 Prado A.G.S., Arakaki L.N.H., Airolidi C. Adsorption and separation of cations on silica gel chemically modified by homogeneous and heterogeneous routes with the ethylenimine anchored on thiol modified silica gel. //Green Chemistry. 2002. No. 4. P. 42–46.
- 93 Li L., Liu F., Jing X.,c, Ling P., Li A. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: isotherm and kinetic modeling // Water research . 2011. V. 45, № 3. P. 1177-1188
- 94 Kubrakova I. V., Toropchenova E. S. Microwave heating for enhancing efficiency of analytical operations (Review) // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 14. P. 1509–1519.
- 95 Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 7. С. 679-696.
- 96 Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 279 с
- 97 Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
- 98 Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Химия, 1975. 532с.
- 99 Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Бурмаа Дашдэндэв. Фотометрическое определение кобальта и эрбия в их бинарных сплавах // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т.40. № 2. С. 98–102.
- 100 El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M. et al. A new route synthesis of immobilized-polysiloxane iminodiacetic acid ligand system, its characterization and applications //Mater. Lett. 2007. V. 61. N 23-24. P. 4553-4558.
- 101 Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
- 102 Иониты в цветной металлургии. /Под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия, 1975. 351 с.
- 103 Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. Кинетика сорбции ионов меди (II) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония и титана //Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. Ч. 2. С. 1001-1005.
- 104 Cheung W.H., Ng J.C.Y. McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan //J. Chem. Technol. Biot. 2003. V.78. N 5. P. 562–571
- 105 OriginPro 8, version 8.0073, OriginLab Corporation, USA, www.originlab.com, 2007.

-
- 106 Скорик Ю. А., Неудачина Л. К., Вшивков А. А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)-анилинов. //Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 296–301
- 107 Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л. Селективность модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов в водных растворах //Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1547–1551.
- 108 Papini M.P., Saurini T., Bianchi A., Majone M., Beccari M. Modeling the Completitive Adsorption of Pb, Cu, Cd and Ni onto a Natural Heterogeneous Sorbent Material (Italian “Red Soil”)// Industrial and Engineering Chemistry Research. 2004. V.43. № 17. P. 5032-5041.
- 109 Xiao B., Thomas K.M. Completitive Adsorption of Aqueous Metal Ions on an Oxidized Nanoporous Activated Carbon//Langmuir.2004. V.20. № 11. P. 4566-4578.
- 110 Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Antagonistic competitive equilibrium modeling for the adsorption of ternary metal ion mixtures from aqueous solution onto bagasse fly ash. //Industrial and Engineering Chemistry Research. 2008. V. 47. № 9. P. 3129-3137.
- 111 Ping Xin Sheng, Yen-Peng Ting, and J. Paul Chen. Biosorption of Heavy Metal Ions (Pb, Cu, and Cd) from Aqueous Solutions by the Marine Alga *Sargassum* sp. in Single- and Multiple-Metal Systems. //Industrial and Engineering Chemistry Research. 2007. V. 46. № 8. P. 2438–2444.
- 112 Balasubramanian R., Perumal S.V., Vijayaraghavan K. Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesian Peat. //Industrial and Engineering Chemistry Research. 2009. V. 48. № 4. P. 2093-2099.
- 113 Буйко Е.В. Применение силикагелей, химически модифицированных серу- и азотсодержащими группами, для сорбционного спектроскопического определения благородных и цветных металлов. //Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Красноярск: Издательский центр Красноярского государственного университета. 2005. 21 с.
114. Kolarz B.N., Jermakowicz-Bartkowiak D., Owsik I., Jezierska J. Synthesis and some sorption properties of anion exchangers with guanidyl ligands. //Reactive & Functional Polymers. 2004. No. 61. P. 335–346.
115. Bois L., Bonhommé A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier F. Functionalized silica for heavy metal ions. //Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. No. 221. P. 221–230.

-
116. Jiang N., Chang X., Zheng H. Selective solid-phase extraction of nickel (II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. //Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 577. P. 225 – 231.
117. Лосев В.Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов. Автореф. дисс... доктора хим. наук. / ТПУ. Томск, 2007. 43 с.
118. Goswami A., Singh A.K., Venkataramani B. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and application as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. //Talanta. 2003. Vol. 60. P. 1141 – 1154.
119. Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галева Н.А. Комплексообразующие и кислотно-основные свойства силикагелей с привитыми олигоэтиленаминами. //Журнал аналитической химии. 1997. Т. 52. №8. С. 814 – 820.
120. Тихомирова Т.И., Лукьянова М.В., Фадеева В.И. и др. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты. //Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 73 – 77.
121. El-Nahhal I.M., El-Shetary B.A., Salib K.A.R. et al. Polysiloxane-immobilized triamine ligand system, synthesis and applications //Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2002. V. 177. P. 741-753.
122. Pavan F.A., Hoffmann H.S., Gushikem Y. et al. The gelation temperature effects in the anilinepropylsilica xerogel properties //Mater. Lett. 2002. V. 55. N 6. P. 378-382.
123. Pavan F.A., Costa T.M. et al. Adsorption of CoCl_2 , ZnCl_2 and CdCl_2 on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method //Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 226. N 1-3. P. 95-100.
124. Pavan F.A., Lima I.S., Benvenutti E.V. et al. Hybrid aniline/silica xerogel cation adsorption and thermodynamics of interaction //J. Coll. Interf. Sci. 2004. V. 275. N 2. P. 386-391.
125. Pavan F.A., Lucho A.M.S., Gonçalves R.S. et al. Anilinepropylsilica xerogel used as a selective Cu (II) adsorbent in aqueous solution // J. Coll. Interf. Sci. 2003. V. 263. N 2. P. 688-691.
126. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M. et al. Synthesis and structural characterization of a new macrocyclic polysiloxane-immobilized ligand system //Monatsh. Chem. 2006. V. 137. N 3. P. 263-275.